

**Fiber, composite fiber, and fiber aggregate**

**Publication number:** TW396220 (B)  
**Publication date:** 2000-07-01  
**Inventor(s):** MATSUI MASAO [JP]; KOSEKI HIDEKAZU [JP]; KONDO YOSHIKAZU [JP];  
KAJIYAMA HIROSHI [JP]  
**Applicant(s):** SHIMADZU CORP [JP]; KANEBO LTD [JP]  
**Classification:**  
- international: **D01F8/14; D01F8/14;** (IPC1-7): D01F8/14  
- European:  
**Application number:** TW19970106390 19970513  
**Priority number(s):** JP19960119245 19960514; JP19960119246 19960514; JP19960119247 19960514;  
JP19960125998 19960521; JP19960125999 19960521

**Abstract of TW 396220 (B)**

This is a kind of naturally degradable fiber made from (A) a thermal high crystalline aliphatic polyester polymer low shrinkage fiber and (B) a high thermal shrinkage fiber. The high thermal shrinkage fiber mixes high melting point and low melting point groups of low or non-crystalline aliphatic polyester polymer or aliphatic polyester. It is loose, soft, stretchy, and tender. By adjusting to a suitable composition (A) and (B), composite fiber or conjugate compound with stretchable or self-adhesive fiber and degradable fiber can be obtained.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

88.11.20 修正  
補充

# 公告本

396220

申請日期	86.5.13
案 號	86106390
類 別	DoIF 8/14

396220 A4 C4

(以上各欄由本局填註) 第 86106390 號說明書修正頁 修正日期:88.11.20

## 發明專利說明書

發明 一、 新型名稱	中 文	纖維、複合纖維及纖維集合體
	英 文	
發明人 二、 創作人	姓 名	1.松井雅男      2.小関英一 3.近藤義和      4.梶山宏史
	國 籍	日 本
申請人 三、 申請人	住、居所	1~2.日本國京都府京都市中京區西之京桑原町1番地 3.日本國山口縣防府市國衙2丁目5番31號 4.日本國山口縣防府市鐘紡町6-6-305
	姓 名 (名稱)	1.鐘紡股份有限公司 2.島津製作所股份有限公司
	國 籍	日 本
	住、居所 (事務所)	1.日本國東京都墨田區墨田五丁目17番4號 2.日本國京都府京都市中京區西之京桑原町1番地
	代 表 人 姓 名	1.石原聰一      2.藤原菊男

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝

訂

線

四、中文發明摘要（發明之名稱：

纖維、複合纖維及纖維集合體

由結晶性高之脂肪族聚酯類聚合物所構成之低熱收縮性纖維成分(A)和脂肪族聚酯類聚合物，例如以低結晶性或非結晶性脂肪族聚酯聚合物、脂肪族聚酯為主體之高熔點成分與低熔點成分之族群共合體或混合體所構成之高熱收縮性纖維成分(B)所構成具有優良之膨鬆性、柔軟性、伸縮性及觸感佳等之特性的自然性分解性纖維。藉由(A)與(B)之適當組合形成複合纖維或複合類，進一步可得到具有優良卷縮性或自己接著性的纖維及可分解之纖維。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝

英文發明摘要（發明之名稱：

訂

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6  
B6

本案已向：

國(地區)	申請專利，申請日期：	案號：	， <input checked="" type="checkbox"/> 有 <input type="checkbox"/> 無主張優先權
日本	1996/05/14	8-119245	
	1996/05/14	8-119246	
	1996/05/14	8-119247	
	1996/05/21	8-125998	
	1996/05/21	8-125999	
	1996/06/07	8-145408	
	1996/09/09	8-238114	
	1996/09/09	8-238115	
	1996/09/27	8-256625	

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

## 五、發明說明(1)

本發明係有關於提供一具有自然分解性及具有良好之膨鬆性、柔軟性、及觸感等特性之纖維製品的纖維及其製品。進一步，更詳細指出由不同熱性質之脂肪族聚酯所構成之自然分解性纖維及其製品。

由習知合成樹脂所構成之合成纖維，由於在自然環境下分解速度慢及燃燒時產生之大量熱量，因此必須從保護自然環境的觀點重新進行評估。為了上述原因，本發明正在開發由脂肪族聚酯所構成之自然分解性纖維，以期能改善膨鬆性、柔軟性、及觸感等不滿意之部分。

習知普通之纖維間(混合)體乃將收縮性不同之纖維組合在一起，使之可得到具有優良膨鬆性與柔軟性之編織物等製品。但是對於控制具有自然分解性之脂肪族聚酯纖維之收縮性的方法仍不清楚，更何況是將不同收縮性的纖維進行複合及對於其織物與編織物之品質之改良也全然不知。

另外為了得到具有高柔軟性、特殊斷面形態與比表面積大之各種機能的纖維，將習知分開型複合纖維進行分開。藉由上述方法，可發開出廣泛使用於柔軟性與光澤佳之編織物、不織布、人造皮革、人造小山羊皮、高性能擦拭用布，高性能濾紙等。但是，在自然環境下可分解之纖維領域中，迄今仍未提出分開型複合纖維。其中理由適於分解之紡絲成分(聚合物)的組合或及分開的方法至今仍無法得知。

藉由加熱將一部分之纖維熔融，使纖維相互地接著之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(2)

自己接著(熱融著)纖維已廣泛使用在合成纖維領域中。脂肪族聚酯的熱融著纖維之使用在特開平 6-207320 號與特開平 6-207324 號公報中有提到。但在實施例中只不過顯示以熔點為 102 °C 的聚乙烯琥珀酸酯作為外皮(接著成分)，及以熔點 118 °C 之聚乙烯琥珀酸酯作為芯(強度保持成分)之複合纖維成分，其接著力並非那麼強。兩成分熔點僅僅差 16 °C 那麼少，對於加熱進行接著而，使強度保持成分軟化與劣化。另外此纖維接著處理之最適溫度被限定在一極小的範圍，對於發揮良好接著力與強度方面則有困難，進一步以使用之目的來改變接著強度之範圍也相當困難，因而用途被限定。一般來說，熱融著纖維是以低熔點成分為接著成分。但是，若使用熔點 120 °C 以下之低熔點脂肪族聚酯，玻璃轉移點變為低到常溫以下，由於凝固速度變慢，熔融紡絲時纖維較易相互膠著，則以高速度製造會產生困難，產生使用時耐熱性降低等許多實用上的問題。

本發明之目的乃提供具有良好之膨鬆性、柔軟性、觸感、及伸縮性等之自然分解性纖維及由其所製造之纖維製品。

本發明之另一目的為提供具有自發卷縮性之自然分解性纖維。

進一步，本發明之其他目的為提供具自然分解性、藉由加熱等而產生良好之卷縮，具有良好之柔軟性、膨鬆性、觸感、及伸縮性的製品，且效能率製造的自發卷縮性纖維。

本發明之另一目的為提供一具有自然分解性、經改良

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

### 五、發明說明(3)

具有可分割性、可製造出具優良柔軟性與比表面積大之纖維與纖維構造物之複合纖維。

本發明之其他目的，藉由接著時之加熱處理可發揮良好的接著性，同時較少發生強度保持成分的劣化，並可保持良好之強度，進一步可快速將紡絲熔融，及用於可輕易地製造出耐熱性佳之接著纖維構造物之自己接著性纖維，及其所使用之纖維構造物。

本發明之其他目的為提供一具有自然分解性，接著處理之溫度範圍廣泛，及可依使用的目的來變更接著力之廣大範圍之自己接著性纖維。

進一步，本發明之目的乃提供一具有自然分解性，及藉由加熱而使收縮性不同之複數纖維所構成之纖維集合體，其藉由加熱使纖維之間產生長短差異，使製品具有良及賦與製品良好膨鬆性、柔軟性、觸感等之纖維集合體。

本案發明人等人經專心研究，藉由熔融時之吸熱量(熔融熱量)和熔點等熱特性之不同且具自然分解性之脂肪族聚酯組合在一起，來達成上述之目的，而完成本發明。

本發明提供由(A)熔點  $100^{\circ}\text{C}$  以上且熔融時之吸熱量在 30 焦耳/克(以下記為 J/g)以上之脂肪族聚酯聚合物所構成之纖維成分與(B)熔點  $100^{\circ}\text{C}$  以上且熔融時之吸熱量比聚合物(A)少 5 J/g 以上之脂肪族聚酯聚合物構成之纖維成分所構成之纖維。本發明由纖維成分(A)與(B)所構成纖維，在單纖維內，將成分(A)與(B)經複合之複合纖維形也可以，或將各成分的纖維混合之複合絲形態也可以。由於

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(4)

該纖維乃由熔解熱量大之高結晶性成分(A)與熔解熱量小之低結晶性成分(B)所構成，根據熱收縮性的不同而具有膨鬆性、柔軟性、觸感，特別是形成的複合纖維，其可發揮自發卷縮性及良好的伸縮性。

進一步由(A)熔點 140 °C 以上之結晶性脂肪族聚酯聚合物所構成之纖維成分，及由熔點 110 °C 以上之結晶性脂肪族聚酯(H)與熔點比上述聚合物(A)之熔點低 10 °C 以上之低結晶性脂肪族聚酯或玻璃轉移點在 30 °C 以下之非結晶性脂肪族聚酯之成分(S)所組成之纖維成分(B)，本發明乃由(A)與(B)所構成之纖維。對於該纖維之纖維成分(B)，乃由脂肪族聚酯成分(H)與(S)，兩成分為結合之嵌段共聚物形態，或兩成分之混合體形態也可以。此纖維由熱收縮性小之高熔點聚合物所構成之纖維成分(A)與含有熱收縮性大而低熔點或非結晶性成分(S)之纖維成分(B)所構成，因此具有良好的膨鬆性、柔軟性、觸感。特別是熔點 140 °C 以上，熔解熱量 20 J/g 以上之結晶性脂肪族聚酯聚合物(A)，是由熔點至少相差 20 °C 以上之 2 種結晶性脂肪族聚酯成分(H)與(S)所構成。含有熔點 130 °C 以上，熔解熱量 3 J/g 以上之高熔點成分(H)90~10 重量%，與熔點 40~120 °C 以上，熔解熱量 3 J/g 以上之低熔點成分(S)10~90 重量%之嵌段共聚物及/或混合物(B)以單纖維內偏心地接合成的複合纖維，具有良好之自發卷縮性，且該成分(B)在纖維表面至少一部分形成接合的複合纖維，其具有良好的自己接著性。進一步，成分(A)和(B)中至少其中一個含有 0.05 重量%之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線



## 五、發明說明 ( 5 )

聚烴基矽氧烷。熔點 140 °C 之結晶性脂肪族聚酯聚合物(A)和熔點 140 °C 以上結晶性脂肪族聚酯成分(H)與熔點 120 °C 以下、玻璃轉移點 30 °C 以下之脂肪族聚酯成分(S)，與其嵌段共聚物，及(或)混合物(B)在單纖維內藉由可分割形狀進行接合，得到易於分解之自然分解性複合纖維。另外，纖維成分(B)具有嵌段共聚物時，熔點 110 °C 以上之結晶性脂肪族聚酯(H)較佳為含有聚氨基酯。

另外，本發明提供一種複合纖維，其乃由(A)熔點 140 °C 之結晶性脂肪族聚酯聚合物，與擇自由具有脂肪族聚酯與具有 2~4 個碳原子數烯烴基之聚醚、聚醚衍生物、具楓基之有機化合物、具硫酸酯之有機化合物、具羧基之有機化合物、含有磷酸基之有機化合物、含有胺基且(或)鹽胺基之有機化合物所構成之族群中至少一種化合物之 1~50 重量%混合而成的組成物(B)，複合成單纖維型式，且在其橫切面，組合物(B)將聚合物(A)分離成至少兩個部分。由於該複合纖維之成分(B)含有特定之親水性化合物，加水時容易分解，可得到易於分解之纖維。

進一步，本發明提供一種以熔點 140 °C 以上之結晶性脂肪族聚酯聚合物(A)作為鞘，而且使用比該聚合物(A)熔點低 20 °C 以上之脂肪族聚酯聚合物為(B)，以含有(B)10 重量%以上之聚合物(C)為蕊，蕊鞘型的複合纖維(X)以及與其不同之自然分解性纖維(Y)混合成為絲、人造纖維、棉、絲束、網狀物、編物、織物、不織物及其他類似的纖維集合物。

## 五、發明說明(6)

### 圖式之簡單說明

圖 1 係顯示本發明之各種型式之複合纖維的剖面圖。圖 1A 所示為並列型複合纖維，圖 1B 為偏心型芯鞘型複合纖維，圖 1C 為鍵穴型複合纖維，圖 1D 為偏心三芯型的芯鞘型複合纖維，圖 1E 為非圓型並列型複合纖維，圖 1F 為中空並列型複合纖維，圖 1G 為 3 層並列型複合纖維。

圖 2 所示為本發明混合兩種纖維之各種複合絲型式的剖面圖，圖 2A 為 2 種圓形截面的纖維均勻混合之複合絲，圖 2B 為 2 種的圓形截面纖維偏心地不均勻混合成之複合絲，圖 2C 為 2 種圓形截面纖維，以同心但不均勻地混合的複合絲，圖 2D 為三角截面纖維與圓形截面纖維均勻混合成之複合絲，圖 2E 為三角截面纖維與圓形截面纖維同心地但不均勻地混合的複合絲，圖 2F 為三角截面纖維、圓形截面纖維及第 3 種纖維混合而成的複合絲。

圖 3 係顯示本發明可分割之各種型式複合纖維的橫切面圖。圖 3A 所示為 3 層並列型複合纖維，圖 3B 為 5 層放射型複合纖維，圖 3C 為 9 層放射型複合纖維，圖 3D 為 9 層並列型複合纖維，圖 3E 為花瓣型放射型複合纖維，圖 3F 為並列型與放射型組合成之複合纖維，圖 3G 非圓形放射型之複合纖維，圖 3H 為非圓形並列之複合纖維，圖 3I 為中空放射型複合纖維，圖 3J 為含有 7 個芯之芯鞘型複合纖維，圖 3K 為海島型複合纖維。

圖 4 所示為本發明之自己接著性複合纖維各種型式之橫切面圖，圖 4A 為圓形截面之芯鞘型複合纖維，圖 4B 為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(7)

非圓形截面之芯鞘型複合纖維，圖 4C 為回轉對稱型複合纖維，圖 4D 為中空型芯鞘複合纖維。

圖 5 所示為構成本發明之纖維集合體之芯鞘型複合纖維之橫切面圖，圖 5A 為同心圓型芯鞘複合纖維，圖 5B 為非圓形同心型芯鞘複合纖維，圖 5C 為中空同心圓型芯鞘複合纖維。

圖 6 所示本發明之纖維複合體之實施例，其為將收縮性不同之複數種纖維所混合成絲的橫切面圖，圖 6A 為複合纖維 4 與其他纖維 5 均勻地混合成之複合絲，圖 6B 為芯鞘兩者混合成之複合絲，圖 6C 為複合纖維 4 與其他 2 種纖維 5、6 合計 3 種纖維並列混合而成之複合絲。

圖 7 所示為升高溫度時以差式掃描熱量計(DSC)偵測聚合物發熱與吸熱的熔融曲線。

圖 8 所示藉由差式掃描熱量計(DSC)來偵測兩種不同熔點之結晶脂肪族聚酯之混合物或嵌段共聚物，顯示其溫度上昇時發熱與吸熱的熔融曲線。

### 發明之最佳態式

本發明之脂肪族聚酯與(1)如乙醇、乳酸、羧酸羥基丁酯等羧酸羥烷酯，(2)乙醇酸交酯、交酯、丁內酯、己內酯等脂肪族內酯，(3)乙二醇、丙二醇、丁二醇、己二醇等之脂肪族二醇、(4)二亞乙二醇、三亞乙二醇、乙二醇/丙二醇、二羥基乙基丁烷等之聚鏈烯基醚之低聚合物、聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁烯醚等聚鏈烯乙二醇、(5)聚碳酸丙二酯、聚碳酸丁二酯、聚己烷碳酸酯、聚辛烷碳酸酯、聚癸烷碳

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(8)

酸酯等聚鏈烯基碳酸酯乙醇類，及其低聚合物、(6)丁二酸、己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、癸二羧酸等的脂肪族二羧酸等、衍生自脂肪族聚酯之製造原料成分為主成分，亦即含有 50 重量%以上(較佳為 60 重量%，更佳為 70 重量%)，脂肪族聚酯之均聚合物、脂肪族聚酯之嵌段及無規共聚合物，以及脂肪族聚酯之其他成分，例如含有芳香族聚酯、聚醚、聚碳酸酯、聚醯胺、聚尿素、聚胺基甲酸乙酯、聚有機矽氧烷等 50 重量%以下，經嵌段及無規共聚合成的物質，或混合成的物質皆包含在內。

藉由聚合及混合使脂肪族聚酯變性的目的而使得結晶性降低，熔點降低(聚合與成型溫度降低)，改良摩擦係數、柔軟性與彈性回復性，改良耐熱性，玻璃轉移溫度與熱收縮性之降低或上昇，染色性、親水性與防水性之改良，增強或抑制分解性等。

可使用差式掃描熱量計(以下簡稱為 DSC)，對試料充分之延伸，經熱處理及乾燥後，將重量約 10mg 之試料置於氮氣中，以 10 °C/分之昇溫速度的條件來測定熔融時之吸熱量(溶解熱量)。圖 7 所示為 DSC 之曲線模式。圖中為無結晶化之試料之測定例，19 為玻璃轉移之底線變化，20 為測定加熱時之結晶狀態之發熱波峰，21 為結晶熔融狀態時之吸熱波峰。結晶化相當充分之試料，發熱之波峰 20 消失無法觀測。本發明是以結晶熔融時，吸熱波峰 21 的最小值(中心值)的溫度作為熔點，吸熱波峰之全部吸熱量(積分值，圖 7 斜線部分面積之比例)作為熔融時所吸收

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(9)

的熱量。吸熱量之單位為 J/g。混合物及嵌段共聚物等，有複數個熔點存在時，以最高者(在本發明中)為熔點。但是當最高溫之熔融吸熱量，小到如 2J/g 以下可忽略的程度時，有比上述溫度還低溫之主要大熔融吸熱量產生，例如在 20J/g 以上之大波峰，則實質之熔點(聚合物極度地軟化，開始流動之溫度)可被視為那個大波峰。而熔融吸熱量為全部熔融吸熱波峰之合計值。

首先，針對(A)熔點 100℃ 以上，熔解熱量 300J/g 以上之脂肪族聚酯聚合物構成之纖維成分，與(B)熔點 1000℃ 以上，比聚合物(A)熔解熱量小 5J/g 以上之脂肪族聚酯聚合物構成之纖維成分所構成的纖維(I)來說明。

該纖維(I)是由成分(A)與成分(B)在單纖維內接合成之複合纖維(conjugate fiber)的型態，或是成分(A)之纖維(A)與成分(B)之纖維(B)混合成之複合絲型態也可以。

本發明之複合纖維(I)是由熔融時之吸熱量大的聚合物(A1)與熔融時之吸熱量小的聚合物(B1)兩種成分聚合物複合(接合)而成。

聚合物(A1)為結晶性高而熱收縮性小之成分。適合作為聚合物(A1)之物質為結晶性之均聚物，與相對於均聚物結晶性並不致造成太多破壞的少量(例如 40 重量%以下，特別是 30 重量%以下)第二成分及第三成分經聚合或混合而成之物質。從本發明纖維之卷縮性、強度、耐熱性的觀點來看，聚合物(A1)熔融時之吸量必須在 30J/g 以上，較佳為 35J/g 以上，最好在 40J/g 以上。結晶性脂肪族聚酯之

## 五、發明說明(10)

均聚物之熔融吸熱量大多在 50J/g 上下。同樣地，聚合物(A1)的熔點必須在 100℃ 以上，較佳在 110℃ 以上，特別是在 130℃ 以上，進一步較佳在 140℃ 以上，最佳在 150℃ 以上。

較佳之聚合物(A1)實施例為聚琥珀酸丁酯(熔點約 116℃)、聚 L-乳酸(熔點 175℃)、聚 D-乳酸(熔點同 175℃)、聚羥基丁酸酯(熔點 180℃)、聚羥乙酸(熔點 230℃)等均聚物，及其少量其他成分經過共聚合或混合成之物質，及其所得到之混合物。嵌段共聚合之結晶性與熔點之變化很緩和，共聚合之成分在 50% 以下，特別是 1~40% 之間，大部分在 1~30% 較佳。無規共聚合之結晶性與熔點之變化顯著，共聚合之成分在 0.5~10% 以下，特別是 1~5% 之間較佳。當然共聚合的熔點與結晶性變化，是由於共聚合成分而產生大變化，所以 DSC 偵測時必須注意結晶之熔融吸熱量及其熔點。混合其他成分使熔點與結晶性產生變化，因混合成分與混合率之變化很大，無規共聚合部分大都沒有產生很大的變化。選擇使用於共聚合與混合之其他成分的量，選用之範圍是以不損害本發明之目的為主。其他成分如乙二醇、辛二醇等的脂肪族乙二醇類與琥珀酸、癸二羧酸等脂肪族二羧酸與聚酯或聚己內酯等的脂肪族聚酯、芳香族聚酯、聚醚、聚碳酸酯、聚醯胺、聚尿素、聚胺基甲酸乙酯、聚有機矽氧烷、與這些聚合物原料等。

聚合物(B1)為結晶性低，熱收縮性大之成分。適合作為聚合物(B1)之物質乃經由共聚合以及混合，產生結晶之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(11)

熔融吸熱量降低之脂肪族聚酯。聚合物(A1)之熔融吸熱量與聚合物(B1)之熔融吸熱量必需相差 5J/g 以上，較佳之卷縮性在 10J/g 以上。另外，5J/g 約相當於 10%之結晶性脂肪族均聚酯之熔融吸熱量。即聚合物(B1)之結晶化程度大約佔聚合物(A1)90%以下。

一般而言，伸縮性大之編物等，強卷縮性佳，而為了使織物具有柔軟，膨鬆性與良好觸感，須抑制卷縮之程度，按使用之目的來選擇聚合物(B1)。另外，以實用性之觀點而言，聚合物(B1)之熔點必須在 100 °C 以上，較佳在 110 °C 以上，更佳為 130 °C 以上，最佳在 135 °C 以上。像這些熔點高之物質，如上述以高熔點均聚合物之主成分的共聚合物(嵌段共聚合物、無規共聚合物)與混合物。聚琥珀酸丁二酯、聚乳酸、聚羥基丁酯、聚乙二酸等之高熔點均聚合物與其共聚合與混合使用之成分，可從上述脂肪族聚酯製造原料作適合之選擇。

均聚合物與嵌段共聚合與混合成分之較佳實施例，例如玻璃轉移點在常溫以下，特別是 0 °C 以下之脂肪族聚酯，如聚己內酯之外，乙二醇、丙二醇、丁二醇、己二醇、辛二醇、二乙二醇、三乙二醇等脂肪族乙二醇類之 1 種以上，與琥珀酸、己二酸、癸二酸、辛二羧酸、癸二羧酸等等之脂肪酸二羧酸的 1 種以上所組合而成之聚酯，例如聚琥珀酸乙二酯、聚琥珀酸丁二酯、聚己二酸乙二酯、聚己二酸丁二酯、聚癸二酸乙二酯、聚癸二酸丁二酯等。

聚合物(B1)須具有如上述的結晶性質。降低結晶性最

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(12)

有效的方法為無規共聚合。可輕易進行無規共聚合之例子為 L-乳酸/D-乳酸、L-交酯(LL-交酯)/D-交酯(DD 交酯、DL 交酯)、乳酸/羥乙酸、交酯/羥乙酸酯、交酯/己內酯、光學異性體、羥基羧酸同種之組合，不同的內酯同類組合，或羥基羧酸，乙二醇等 2 種以上經共聚合方法所產生，進一步，較佳為無規共聚合物與上嵌段共聚合物或不同類聚合物混合得到之物質。異種聚合物如芳香族聚酯、聚醚、碳酸鹽、聚醯胺、聚尿素、聚胺甲酸酯、聚有機矽氧烷等。

聚合物(B1)之結晶性不好也可以。若為非結晶性，熔點使用熔融黏度在 10 萬泊(poise)之溫度。

聚合物(A1)與聚合物(B1)之複合結構，必須為偏心。若為偏心，橫截面上之聚合物(A1)與聚合物(B1)之重心產生不一致之關係，兩成分之重心分離，則偏心性高，卷縮性強。按照卷縮性之目的，可選擇各式各樣偏心的複合構造。

圖 1A~圖 1G 所示為本發明較佳複合構造之具體例子，其複合纖維之截切面。各個圖所示 1 為聚合物(A1)，2 為聚合物(B1)3 為中空部。圖 1 所示為並列型且偏心性高之例子，圖 1B 為偏心的蕊鞘型，但偏心性低，圖 1C 為鏈穴型，圖 1D 為偏心 2 蕊型，圖 1E 為非圓形並列型，圖 1F 為中空並列型，圖 1G 為 3 層並列型之複合纖維。圖 1A~圖 1G 之外之其他複合構造，兩成分經偏心配置之構造皆可應用於本發明。而且聚合物(A1)與聚合物(B1)之外，也可與第三成分複合。但如圖 1F 之中空部，也可配置第三聚

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線



## 五、發明說明(13)

合物。

聚合物(A1)與聚合物(B1)之複合比率(截面積比)並沒有特別限定，依目的可任意選擇。通常如圖 1A 所示，複合比為 1/1 時卷縮性最強，複合比遠離 1/1 時，則卷縮性變弱。大部分複合比在 1/10~10/1 的範圍，較佳在 1/5~5/1 的範圍，最佳為 1/3~3/1 之範圍。

纖維中之聚合物(A1)與聚合物(B1)兩者的收縮率差並沒有特別的限定，通常在 3%以上，特別是 5~70%較佳，最佳範圍在 10~50%。

聚合物(A1)與聚合物(B1)之相互接著性高的時候較佳，此情況佔大部分，即使接著性缺乏之蕊鞘型也可防止其產生剝離。另外，例如接著性弱之聚合物以並列型等方式複合，產生編織物等之後，使其兩成分剝離，在非圓形之截面也可得到柔細之纖維製品。此時藉由兩成分收縮性之差別得到異收縮混織效果，產生觸感相當好之製品。

本發明之複合纖維(I)之切面可任意選擇為圓形、長圓形、葫蘆形、多角形、多葉形、羅馬字母形的其他各種非圓形(異形)、中空形等。同樣地纖度可依使用目的任意選擇，普通衣料用方面，單系纖度在 0.1~50d 之範圍內，特別在 0.5~30d 的範圍內較佳。所使用之不織布、皮革、資材用等可為細或粗的。

本發明之複合纖維，可以將聚合物(A1)與聚合物(B1)，以熔融、乾式、溼式、乾溼式等其他方法經複合紡絲來製造，特別以熔融紡絲之能率較高。熔融紡絲之卷取

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(14)

速度為 2000~5000m/分的高速紡絲，且卷取速度可以進行 5000m/分以上的高速紡絲，也可按所需來進行延伸與熱處理。一般低速紡絲進行 3~6 倍程度之延伸，高速紡絲進行 1.5~2.5 倍程度之延伸，超高速紡絲大多不用延伸或者進行 2 倍以下之延伸。最好以連續的紡絲與延伸進行，即所謂的紡絲拉伸形成方式。

當聚合物(A1)與聚合物(B1)以噴絲孔紡絲複合時，同時可以採用熔融流法、急驟紡絲法、紡絲拉伸形成法等方法。

本發明之複合纖維，可以因使用的目的而改變成任意形態，例如連續長纖維、單長纖維、複合纖維、切斷人造纖維等。另外，纖維與絲的製造過程中，或形成編物、織物、不織布等的製成纖維構造物後，以加熱或膨潤使之收縮，或者也可使之自行卷縮。當然必要時也可以依照絲狀施以假捻或壓流法等，再進行機械式卷縮後，也可以加熱使之自行卷縮。例如在染色加工過程中可以廣泛地施行使之自行卷縮。以乾熱、溼熱、紅外線之其他任方法來進行加熱。一般自發性的卷縮，大都在弛緩狀態下進行，可施以過高的壓力來控制卷縮的程度。其卷縮的強度因使用的目的而不同，並沒有作特別的限定，大部分較佳之卷縮伸張率在 50%以上，特別好在 100%以上，最好在 150%以上，較廣泛地使用範圍在 100~600%之間。

本發明之複合絲由纖維(A)與纖維(B)混合成的纖維間複合體，其中熔融時吸熱量大之聚合物(A1)構造纖維(A)，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(15)

及熔融時吸熱量小之聚合物(B1)構造之纖維(B)。

本發明之複合絲之具體例為複數種連續長纖維混合成之混合纖維(以下稱為「混纖維」)，連續長纖維與人造纖維複合成之「長/人造複合絲」，以及複數種人造纖維混合紡織成之「混紡絲」等3種代表之物質。習知這些纖維間複合(混合)物為收縮性不同之纖維組合而成，已知可得到良好膨鬆性、柔軟性等之編織物製品。但是對於控制脂肪族聚酯纖維之收縮性的方法乃不清楚，更不用說將收縮性不同之纖維複合在一起，以及使用這些纖維來改良編物與織物之品質，也是全然不知。本案發明人係針對脂肪族聚酯纖維編織物等品質之改良有特別的研究，將熔融時吸熱量大之聚合物(A1)構成纖維(A)，其加熱時收縮性小，另一方面熔融時吸熱量小之聚合物(B1)構成纖維(B)，纖維(B)加熱時收縮性大，藉由兩者之組合而可產生良好的纖維構造物。特別是藉由纖維(A)與纖維(B)收縮性上之差異，而得到觸感佳之製品。

構成複合絲(I)中纖維(A)之聚合物，為熔融吸熱量大且收縮性小之成分，與上述使用聚合物(A1)相同。

構成複合絲(I)中纖維(B)之聚合物，為低結晶性、熔融吸熱量小且收縮性大的成分，與上述使用聚合物(B1)相同。聚合物(A1)之熔融吸熱量與聚合物(B1)之熔融吸熱量有差別，由於不同之收縮率而得到觸感良好的製品，必須在5J/g以上，10J/g以上較佳，特別好為15J/g以上，最好為20J/g以上。一般而言，編織物須具有膨鬆性、伸縮性、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(16)

柔軟性，以收縮率差距大(通常在 20~50%之間)來組合較佳。為了控制膨鬆性與較佳之觸感，收縮率差距小(5~20%)較好，也可依使用的目的來選擇聚合物(B1)。另外由實用的觀點來看，聚合物(B1)之熔點最好在 100℃以上，110℃以上較佳，特別好為 130℃以上，最好在 135℃以上。

將聚合物(A1)與聚合物(B1)照按所需分別經過纖維化，藉由延伸、熱處理等進行分子配向，製造纖維(A)與纖維(B)。將纖維(A)與纖維(B)以各種方式混合，得到本發明之複合絲(纖維混合物)。混合的方法並沒有特別的限定，纖維(A)與纖維(B)若皆為長纖維時，可以同時使用由同一個或附近紡絲噴嘴進行紡絲卷取之混絲混織、或分別經紡絲後應用進紗孔之氣式混織、單獨合絲、合捻、混織假捻(複合假捻)等方法較佳。纖維(A)與纖維(B)之中若一個為長纖維，另一個切斷纖維時，以紡績步驟供給長纖維，使用所謂之包蕊紡紗法。纖維(A)與纖維(B)若皆為切斷纖維時，通常使用混合棉、混合碎料、混合纖維網等方法可以輕易得到混紡絲。

圖 2A~2F 為混織絲、包蕊絲(長/單複合纖維)與混紡絲之具體例子之橫截面圖，圖中所示 4 為纖維(A)，5 為纖維(B)，6 表示其他之纖維(C)。圖 2A 有 12 本圓形截面之纖維(A)與 12 本圓形截面之纖維(B)，以比較均一混合之例子。圖 2B 有 12 本圓形截面之纖維(A)與 12 本圓形截面之纖維(B)，以偏心的(分別遠離重心之狀態)配置之例子。圖 2C 為 10 本圓形截面之纖維(B)置於內部與 14 本圓形截面

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 (17 )

之纖維(A)置於外圍，以同一中心之形式配置。圖 2D 為 12 本圓形截面之纖維(B)，與三角截面之纖維(A)15 本全部均一混合之例子。圖 2E 所示為稍粗纖維(B)6 本與稍細的三角截面纖維(A)15 本，以蕊鞘型式配置。圖 2F 以稍粗之纖維(B)4 本與細三角截面之纖維(A)12 本，以及其他之圓形截面纖維(C)12 本進行混合之例子。

按照本發明，纖維之截面形式、纖度、纖維(A)與纖維(B)之混合比率(重量比)等，並沒有特別的限定，可任意地選擇。纖維(A)與纖維(B)之混合比率，依所需之製品作選擇，其範圍在  $10/1 \sim 1/10$ ，較佳在  $5/1 \sim 1/5$ ，更好為  $3/1 \sim 1/3$ ，特別好為  $2/1 \sim 1/2$ 。纖維(A)與纖維(B)之複合(混合)狀態無特別的限定，如圖 2A 所示兩者均勻且隨機地分散，圖 2B 所示為偏心的配置方式，如圖 2C 為蕊鞘型或以同心之 3 種方式，大都為基本且較佳之方式，被廣泛地使用。另外如圖 2F，混合其他纖維(C)也可以。纖維(C)較佳為自然分解性羊毛、棉或脂肪族聚酯纖維等。

以往在特別柔軟之衣服、上衣、內衣、衣服襯裏、外套等這一方面質地薄或中等質地之編織物等，在染色或最終加工過程中，聚酯纖維組成之布，以強鹼(氫氧化鈉等之水溶液)處理，一部分的聚合物(例如  $5 \sim 50\%$ ，特別是  $10 \sim 30\%$ )藉鹼減量加工而被分解除去乃廣泛進行著。脂肪族聚酯纖維也可以用鹼進行減量加工。但是，一般而言，脂肪族聚酯纖維對鹼相當敏感，與習知芳香族聚酯纖維比較，可以較廣的條件(低鹼濃度、低 pH、低溫等)進行。本發明之複

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(18)

合絲編織成之編織物進行鹼減量加工，纖維(B)與纖維(A)相比較之下，其鹼減量之速度較大。因此若事先進行鹼減量時，依照纖維(B)之減量速度，纖維(B)較纖維(A)之單絲(平均)纖度大，例如 10%以上，特別希望達 20~400%(5 倍)之程度。為達同樣目的之其他方法，纖維(B)為每單位重量之表面積小的圓形，或類似的截面，而纖維(A)其為較纖維(B)大 10%以上，特別是 20~400%(5 倍)程度表面積之多角形或多葉形。鹼減量加工後，纖維(A)與纖維(B)分別變成合適的纖度及混合比率。當然也可將上述 2 個方法合併使用。但是鹼減量加工時，脂肪族聚酯纖維之鹼減加工中，鹼的消費量少，生成的分解物(如乳酸)容易被生物將之分解，對環境的不好影響極少，可說是一個優點。

纖維(A)與纖維(B)在沸水中之兩者收縮率(在 100℃之水中，以不負重方式處理 10 分鐘，於常溫下自然乾燥)的差，並沒有特別的限定，通常在 3%以上，較佳為 5~50%，最廣泛使用之範圍為 10~40%之間。因此，纖維(A)之沸騰水中的收縮率最好在 15%以下，較佳為 10%以下。纖維(B)之沸騰水中的收縮率最好在 15%以上，較佳為 20%以上，廣泛使用之範圍為 30~60%。

纖維(A)與纖維(B)之切面可任意選擇為圓形、長圓形、葫蘆形、多角形、多葉形、羅馬字母形的其他各種非圓形(異形)、中空形等。同樣地纖度可依使用目的任意選擇，通常使用之衣料方面，廣泛使用的單系纖度在 0.1~50d 之範圍內，特別在 0.5~30d 的範圍內較佳，最佳為 1~20d

## 五、發明說明(19)

之範圍。不織布、皮革、資材用等皆可使用細或粗的。

本發明之複合絲(I)，可以將聚合物(A1)與聚合物(B1)，以熔融、乾式、溼式、乾溼式等其他方法經複合紡絲來製造，特別以熔融紡絲之能率較高。熔融紡絲之卷取速度可以為 500~2000 m/分之低速紡絲，2000~5000m/分的高速紡絲，也可以進行 5000m/分以上的高速紡絲，而且可按所需來進行延伸與熱處理。一般低速紡絲時，進行 3~6 倍程度之延伸，高速紡絲進行 1.5~2.5 倍程度之延伸，超高速紡絲大多不用延伸或者進行 2 倍以下之延伸。最好以連續的紡絲與延伸進行，即所謂的紡絲拉伸形成方式。另外，延伸時以較低之速度進行時，以低溫進行熱處理之纖維，然後以高溫加熱進行結晶化與配向，將纖維伸長為「特異的自己伸長絲」，也可以使用纖維(A)。

本發明之複合絲，例如連續長纖維混織絲、合捻絲、複合假捻絲、混紡絲以及這些類似物等，可以因使用的目的而改變成任意形態，可使用這些複合絲製造編物、織物、不織布等其他纖維構造物。經過這些製造過程與加工過程，在製造後經適當的加熱，或膨潤，使纖維(A)與纖維(B)接合時產生不同的收縮率，可賦與製品良好之膨鬆性、柔軟性、伸縮性與觸感。加熱時可任意合併使用乾熱、溼熱、紅外線之其他方法。使用溶劑、膨潤劑與水進行膨潤。當然必要時也可以依照絲狀施以假捻或壓流法等，再進行機械式卷縮後，也可以加熱使之自行卷縮。另外例如織物與編物之染色加工過程中，可以廣泛地進行加熱收縮。一般

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 (20 )

收縮處理，大都在弛緩狀態下進行，可施以過高的壓力來控制收縮的程度。

接下來，說明由成分(H)與成分(S)所組成的纖維(II)，其中(A)熔點在 140 °C 以上之結晶性脂肪族聚酯聚合物所構成之纖維成分，與(B)熔點在 110 °C 以上之結晶性脂肪族聚酯構成之成分(H)，以及熔點在 120 °C 以下，且比上述聚合物(A)之熔點低 10 °C 以上之低結晶脂肪族聚酯或玻璃轉移溫度在 30 °C 以下之非結晶性脂肪族聚酯構成成分(S)。

此纖維(II)中之成分(A)與成分(B)以單纖維內接合，為較佳之複合纖維形態，或者也可以分子配向之各成分纖維(A)與(B)所混合成之複合絲型態為較佳者。此外，纖維成分(B)之較佳型態乃為脂肪族聚酯成分(H)與(S)兩成分結合之嵌段共聚物者。

纖維(II)之纖維(A)，為熱收縮性小之成分，使用在纖維成分(A)之結晶性脂肪性聚酯聚合物(A2)之熔點，必須在 140 °C 以上，較佳為 150 °C 以上，更佳為 160 °C 以上，最好為 170 °C 以上。此外其熔融吸熱量大者為佳，例如 20J/g 以上，更佳在 30J/g 以上，特別為 40J/g 以上。類似這種高結晶性、高熔點之脂肪性聚酯之例子如多 L-乳酸(熔點約 175 °C)、多 D-乳酸(熔點相同 175 °C)、羥基丁酸酯(熔點 180 °C)、乙二醇(熔點 230 °C)等之均聚物，以及與少量(50 重量%以下，再者為 40 重量%以下，特別是 30 重量%)之其他成分共聚合或混合者。聚合物(A2)之重量平均分子量，並沒有特別的限定，由實用性之觀點來看，5 萬以上、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線



## 五、發明說明 (21 )

接近 7 萬~30 萬為佳，較佳為 8 萬~30，特別佳為 8 萬~20 萬，最佳為 10 萬~20 萬。

一般而言，嵌段共聚合時結晶性與熔點之變化相當緩和，聚合物(A2)之共聚合物比率較佳者可為 1~50 重量%，或 1~40 重量%，特別為 1~30 重量%，但在無規共聚合時，結晶性與熔點之變化則非常顯著，共聚合物比率大都為 0.5~20 重量%較佳，或 0.5~10 重量%，特別為 1~10 重量%較佳。當然共聚合之結晶性與熔點變化是因為受到共聚合之成分的影響，而產生很大變化，因此以 DSC 測量時，必須特別注意結晶的熔融吸熱量與熔點。混合其他成分所產生之熔點與結晶性變化，由於混合成分與混合率變化相當多，無規共聚合方面大都不顯著。如上述與均聚合物進行共聚合或混合之其他成分者，例如乙二醇、辛二醇等的脂肪族乙二醇，及琥珀酸、癸烷二羧酸等的脂肪族二羧酸，及其聚酯與聚己內酯等上述之脂肪性聚酯，或這些的原料、芳香族聚酯、聚醚、聚碳酸酯、聚醯胺、聚尿素、聚胺基甲酸乙酯、聚有機矽氧烷等。

纖維(II)之其中一種良好形態為其中之(A2)之熔點為 140℃ 以上，且熔融時的吸熱量為 20J/g 以上之結晶性脂肪性聚酯聚合物所構成之纖維成分，及纖維(B2)為熔點相差 10℃ 以上之 2 種脂肪性聚酯構成之嵌段共聚合物且(或)混合物。且纖維(B2)乃由含有熔點 110℃ 以上，熔融吸熱量 3J/g 以上且佔 95~10 重量%的高熔點成分(H)，及熔點 40~120℃、熔融吸熱量 3J/g 以上且佔 5~90 重量%之低熔

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(22)

點成分(S)之嵌段共聚合物且(或)混合物。纖維(II)之一種良好型態乃由纖維成分(A2)與纖維成分(B2)所構成之纖維(II a)。

纖維(II a)乃由成分(A2)與(B2)，在單纖維內接合成之複合纖維較佳，或也可以將各個成分(A2)與(B2)混合形成複合絲，首先說明製造複合絲之情況。

本發明之複合絲(II a)乃由低收縮性纖維(A2)與高收縮性纖維(B2)經混合而成的纖維間複合物。其中由熔點為 $140^{\circ}\text{C}$ 以上，熔融時的吸熱量 $20\text{J/g}$ 以上、結晶性高之脂肪性聚酯聚合物(A2)構成之低收縮性纖維(A2)，以及含有熔點 $110^{\circ}\text{C}$ 以上之高熔點成分(H)與熔點 $40\sim 120^{\circ}\text{C}$ 之低熔點成分(S)之脂肪性聚酯(B2)構成之高收縮性纖維(B2)。本發明複合絲之具體實施例，例如複數種連續長纖維混合而成之混合纖維(混纖絲)、連續長纖維與短纖維複合成之「長/短複合絲」，與複數種短纖維經混合紡績之「混紡絲」之3種代表複合絲。

複合絲(II a)之聚合物(A2)，為高熔點及高熔融吸熱量，且熱收縮性小之成分。適合作為聚合物(A2)之物質為結晶性之均聚物，與相對於均聚物結晶性並不致造成太多破壞的少量(例如40重量%以下，特別是30重量%以下)第二成分及第三成分經聚合或混合而成之物質。從本發明之纖維混合物(II a)之強度、耐熱性及製品之觸感的觀點來看，聚合物(A2)熔融時之吸量必須在 $20\text{J/g}$ 以上，較佳為 $30\text{J/g}$ 以上，最好在 $40\text{J/g}$ 以上。結晶性脂肪族聚酯之均聚

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 (23 )

物之熔融吸熱量大多在 50J/g 上下，或 50J/g 以上。

脂肪性聚酯(B2)為熔點至少相差 10 °C 以上之兩種脂肪性聚酯(H)與(S)之嵌段共聚物且(或)混合物，其中所含熔點 110 °C 以上之高熔點成分(H)及熔點 40~120 °C 之低熔點成分(S)，分別佔 95~10%與 5~90%。由於成分(H)維持脂肪性聚酯(B2)之耐熱性，所以其熔點必須在 110 °C 以上，較佳為 120 °C，140 °C 以上特別佳者。成分(H)之重量比率為 95~10%，較佳為 85~20%，更佳為 75~30%之範圍。脂肪性聚酯(B2)中之成分(H)之熔融吸熱量必須在 3J/g 以上，較佳為 5J/g，更佳為 10 J/g，特別好的範圍在 10~50J/g 之間。

由於脂肪性聚酯(B2)中之成分(S)，使聚合物(B2)構成的纖維(B2)之熱收縮性變大，因此熔點必須在 40~120 °C 範圍內，較佳為 50~110 °C，較佳為 60~100 °C 之範圍。脂肪性聚酯(B2)中之成分(S)之比率為 5~90 重量%，較佳為 15~80 重量%，更佳為 25~70 重量%之範圍。

成分(S)之熔點必須比成分(H)之熔點至少低 10 °C 以上，較佳為相差 20 °C 以上，更佳為相差 30 °C 以上。例如由熔點 160 °C 之成分(H)與熔點 80 °C 之(S)組合成嵌段共聚物或混合物所構成纖維，例如在 100 °C 之水中處理時，因為成分(S)熔融收縮性大，所以高熔點成分(H)之存在，可使纖維全體維持不熔融之形狀。因此需按照熱處理溫度、熱收縮性、耐熱性，來選擇構成脂肪性聚酯(B2)之成分(H)與(S)之熔點與比率。一般而言，低熔點成分(S)，為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(24)

低結晶性也可以，若結晶性太低時，則纖維染色之堅牢度降低，加熱時將產生粘著。因此以收縮熱處理步驟之溫度(例如 80~120 °C)進行熔融，使用之溫度(例如 40 °C 以下)以充分地結晶化者較佳。亦即，成分(S)對結晶性而言，大部分的熔點為 50~110 °C，特別是 60~110 °C 的範圍較佳。脂肪族聚酯(B2)中之成分(S)之結晶熔融吸熱量必須在 3J/g 以上，在 5J/g 以上較佳，10~40J/g 的範圍更佳。

脂肪族聚酯(B2)主要的構成成分為(H)與(S)，經過嵌段共聚合且(或)混合者。分子末端帶氫氧基之脂肪族聚酯，如己內酯、交酯、乙交酯(glycollide)等之內酯(lactone)，可輕易地在熔融狀態進行附加(聚合)反應，產生嵌段共聚合物。此外分子末端帶有 2 種以上氫氧基之脂肪族聚酯之混合物，例如與二異氰酸己酯等的二異氰酸酯、無水苯二甲酸等的二羧酸無水物、對苯二甲酸氯化物等二羧酸鹵化物等具有 2 個官能基之化合物進行反應，與這些化合物結合可得到嵌段共聚合物。同樣地複數個脂肪族聚酯經過熔融混合，藉由酯類交換反應也可得到嵌段共聚合物。但是，若在觸媒存在下，以相當高溫且長時間進行熔融混合，因酯類交換反應進行太劇烈，變成無規聚合物，因此需特別注意。

混合成分(H)與(S)時，將這些粉末混合後，可以使用螺旋擠壓機等進行熔融、混合，也可以將兩成分分別熔融，經兩軸擠壓機其他之攪拌裝置，也可使用水流為分開與合併多段重覆之靜止混合器等 1 種或複數種組合來進行混合

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 (25 )

也可以。即使在這種情況下，也需注意酯類交換反應是否進行太劇烈。混合物或反應物經 DSC 分析，若熔點與熔融吸熱量降低，則可判定無規共聚合並沒有進行。為了使成分(H)與(S)混合時能安定地進行，希望兩者之親和性高。兩者親和改善之方法，例如在成分(H)分子中，以嵌段共聚合等的方法，導入部分的成分(S)，及在成分(S)中導入成分(H)，或者配合成分(H)與(S)之混合物，將兩成分之嵌段共聚合物作為親和性改善劑(界面活性劑)等。

脂肪族聚酯(B2)，主要為脂肪族聚酯(H)與(S)所構成，副成分(50 重量%以下，特別是 30 重量%以下)例如含有芳香族成分、聚醚成分、聚羧酸酯成分、聚胺基甲酸乙酯成分、聚醯胺成分、聚有機矽氧烷成分等其他成分也可以。可使用共聚合或混合之方法導入其他成分。

脂肪族聚酯(B2)之分子量，並沒有特別地限定，較佳為 5 萬以上，特別佳為 8~30 萬以上，廣泛使用為 10~20 萬的範圍。

適合高熔點成分(H)之脂肪族聚酯之具體例子，大約如上述聚合物(A2)之例子，例如聚琥珀酸丁二酯(熔點 116℃)、聚富馬酸六亞甲酸(熔點 117℃)等。

適合低熔點成分(S)之具體例子，例如聚己內酯(熔點約 59℃)、丙酸內酯(熔點 95℃)等之脂肪族聚內酯之外，還有乙二醇、丙二醇、丁二醇、己二醇、辛二醇、二乙二醇、三乙二醇等脂肪族乙醇類之一種以上，以及琥珀酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、辛烷二羧酸、癸烷二羧酸等脂

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(26)

肪族二羧酸 1 種以上所組成之聚酯，例如聚己二酸乙二酯(熔點約 49 °C)、聚辛二酸乙二酯(熔點 65 °C)、聚壬二酸乙二酯(熔點 52 °C)、聚癸二酸乙二酯(熔點 75 °C)、聚琥珀酸丁二酯(熔點 116 °C)、聚癸二酸丁二酯(熔點 66 °C)、聚癸二酸己二酯(熔點 74 °C)之其他均聚物，以及與這些成分進行嵌段或無規聚合物。

分別將聚合物(A2)與聚合物(B2)經過纖維化，依照所需進行延伸、熱處理等，經過分子配分、結晶化，可製造出纖維(A2)與纖維(B2)。由纖維(A2)與纖維(B2)所得之複合絲(II a)之製造方法、加工方法、各纖維之要件、複合絲之截面形狀、其他的件等，皆與複合絲(I)之情況相同。

接下來說明纖維(II a)之中，成分(A2)與(B2)以單纖維內接合方式形成複合纖維之方法。

製造複合纖維(II a)時，纖維成分(A2)與接合之纖維(B2)含有熔點相差 20 °C 以上之至少 2 種結晶性脂肪族聚酯(H)與(S)之嵌段共聚合物且(或)混合物。使用熔點 130 °C 以上、熔融吸熱量 3J/g 以上之高熔點成分(H)佔 90~10 重量%，以及熔點 40~120 °C、熔融吸熱量 3J/g 以上之低熔點成分(S)佔 10~90 重量%者較佳。此成分(H)與(S)可選自上述成分(H)與(S)。

將纖維成分(A2)與纖維成分(B2)，以單纖維內偏心方式進行接合，可得到具有良好自發卷縮性之複合纖維(II a)，在單纖維內纖維成分(B2)，形成在複合纖維之表面至少一部分且以同心方式接合時，可得到具有良好自己接著

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 (27 )

性之複合纖維(II a)。

圖 8 表示本發明使用熔點相差  $20^{\circ}\text{C}$  以上之複數個脂肪族聚酯，將其混合且(或)嵌段共聚合得到脂肪族聚酯(B2)，進行 DSC 曲線之模示圖。圖中 22 表示低熔點成分(S)之熔融吸熱值，24 為高熔點成分(H)之熔融吸熱值。其中 23(點線)乃為高熔點成分(H)未充分進行結晶化時，觀測所得之結晶化發熱值。該發熱數值 23 與低熔點成分(S)之熔融吸熱值 22 重疊，由於無法正確把握熔融吸熱值 22，因此高熔點成分(H)必須事先進行充分結晶化。

依據本發明，熔點乃藉由結晶熔融時各個吸熱波峰(圖中 22 與 24)之最小溫度，各個吸熱波峰之各個全吸熱量(積分值、圖之斜線部分面積比例)為熔融時之熱量。吸熱量之單位為  $\text{J/g}$ 。若有複數個熔點(波峰)存在時，熔點之代表值為最高溫之波峰，例如可忽略吸熱量  $3\text{J/g}$  以下者，大吸熱量的主要波峰中，以最高熔點為代表值。

一般而言，對於複數個結晶性脂肪族聚酯之混合物，或嵌段共聚物之 DSC 曲線中，其各個成分對應的熔點大都可觀測得相當明瞭。但是，當複數個聚合物之嵌段共聚物存在之情況下，可觀測到各個熔點(溫度)產生變化，吸熱波峰的寬相當廣泛，產生台肩(shoulder)以及雙倍的波峰等複雜現象。當複數個波峰明顯地分離但卻無法辨認時，可視為單一個波峰，作為熔點之數值。

本發明之自發卷縮性複合纖維(II a)乃由熔點  $140^{\circ}\text{C}$  以上，熔融時之吸熱量為  $20\text{J/g}$  以上之結晶性高之脂肪族聚

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 (28 )

酯(A2)，以及包含熔點 130 °C 以上之高熔點成分(H)與熔點 40~120 °C 以上之低熔點成分(S)兩成分的脂肪族聚酯(B2)複合而成之纖維，纖維成分(A2)為低收縮成分，纖維成分(B2)為高收縮成分，經由加熱與膨潤，(A2)與(B2)兩成分之長度產生差異，而引起卷縮。

此自發卷縮性纖維(Ⅱ a)之最大特徵為使用熔點相差 20 °C 以上，較佳為 30 °C 以上之至少 2 種結晶性脂肪族聚酯之嵌段共聚合且(或)混合物，作為高收縮成分(B2)。此自發卷縮性纖維(Ⅱ a)當中，構成脂肪族聚酯之低熔點成分(S)，於熔融或軟化產生強收縮，而高熔點成分(H)在溫度加熱時並沒有熔融或軟化，纖維成分(B2)全體於無熔融時即產生收縮，使纖維(Ⅱ a)收縮。但是成分(B2)中之高熔點成分(H)，為高程度之熔點，必須在 130 °C 以上，較佳為 140 °C 以上，特別是 150 °C 以上更好，160 °C 以上最好。低熔點成分(S)即使在常溫下也可結晶化，由於適度的加熱(例如 50~120 °C)即可使之熔融，其熔點的範圍在 40~120 °C。一般而言，低熔點之聚合物，其熔融紡絲時之固化速度較慢，卷取時容易相互接著(膠著)，使紡絲傾向困難，因此藉著將高熔點成分(H)導入脂肪族聚酯(B2)之中，使得膠著性大幅地改善，而更容易製造。

複合纖維之卷縮性，可因構成脂肪族聚酯(B2)之高熔點成分與低熔點成分(S)之比率、低熔點成分(S)之熔點成分(A2)與成分(B2)之複合比率、複合形態、加熱溫度等而改變，可控制在相當廣的範圍中，也可因目的、用途之需要

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線



## 五、發明說明 (29 )

來選擇適切的卷縮性。亦即本發明複合纖維之特點乃藉由熔融紡絲法以高能率進行製造，且可將卷縮性控制或調節相當廣範圍內。

具有低收縮成分之聚合物(A2)作成單獨的纖維時，在100℃水中之收縮率在20%以下，較佳為15%以下，特別為10%以下，最好為8%以下。由於上述的原因，聚合物(A2)經共聚合或混合時，其變性度特別低，均聚合物或類似之物質，例如共聚成分或混合成分之比率在10%以下者較佳，6%以下者特別佳，3%以下者最好。

脂肪族聚酯(B2)為熔點相差20℃以上之至少2種結晶性脂肪族聚酯之嵌段共聚合物且(或)混合物，其含有熔點130℃以上之高熔點脂肪族聚酯成分(H)，與熔點40~120℃之低熔點脂肪族聚酯成分(S)，其分別佔90~10重量%以及10~90重量%。低熔點成分(S)因加熱可使之收縮，因此其熔點在40~120℃的範圍內，較佳為50~120℃，特別佳為60~120℃的範圍。脂肪族聚酯(B2)中之高熔點成分(H)與低熔點成分(S)之重量比率大部分在9/1~1/9範圍內，較佳為8/2~2/8範圍，特別佳為3/7~7/3的範圍。脂肪族聚酯(B2)中的高熔點成分(H)與低熔點成分(S)之熔融吸熱量，分別都必須在3J/g以上，5J/g以上較佳，10J/g以上更佳，10~30J/g之範圍內特別佳。脂肪族聚酯(B2)具有結晶性，由熔融紡絲時防止膠著之觀點來看為較佳者。

脂肪族聚酯(B2)中，高熔點成分(H)與低熔點成分(S)之熔點差必須在20℃以上，較佳為30℃以上，特別佳為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 (30 )

40℃以上。例如將熔點 160℃之成分(H)與熔點 80℃之成分(S)組合成嵌段共聚合物或混合物，例如置於 100℃下處理時，由於成分(S)熔融造成強收縮，而因結晶化的高熔點成分(H)之存在，使纖維成分(B2)全體保持無熔融形狀。

單獨以脂肪族聚酯(B2)作為纖維時，在 100℃水中之收縮率，較佳為 20%以上，更佳為 30~60%的範圍。由脂肪族聚酯(B2)所構成纖維之收縮率，與上述聚合物(A2)所構成纖維之收縮率之差值，較佳為 5%以上，特別為 105%以上，最廣泛使用範圍在 20~50%。

本發明之自己接著性複合纖維(Ⅱ a)，乃由熔點 140℃以上、熔融時的吸熱量 20J/g 以上、結晶性高之脂肪族聚酯(A2)，與包含熔點 130℃以上之高熔點成分(H)與熔點 40~120℃之低熔點成分(S)兩成分之脂肪族聚酯(B2)，經複合而成者。因此纖維成分(A2)為保持強度之成分，纖維成分(B2)為接著(熱膠著)成分。

此自己接著性複合纖維(Ⅱ a)之最大特徵，乃使用熔點相差 20℃以上，較佳為相差 30℃以上之至少 2 種結晶性脂肪族聚酯之嵌段共聚合物且(或)混合物作為接著成分(B2)。此纖維(Ⅱ a)中，構成脂肪族聚酯(B2)之低熔點成分，具有接著性，若以高熔點成分無法接著的溫度進行加熱時，可得到接著點密度與接著強度相當低之製品。另一方面，當對於構成脂肪族聚酯(B2)之全部成分，以熔融溫度加熱時，可得到最高的接著力與接著點密度。此外，低熔點、低玻璃轉移溫度成分引起熔融紡絲時的膠著，可藉由

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 (31 )

對脂肪族聚酯(B2)導入高熔點成分，而大幅改善。進一步，藉由將構成脂肪族聚酯(B2)之高熔點成分與低熔點成分之比率改變，可使得熔融紡絲時之凝固性、加熱接著時之接著性、接著點密度的範圍變廣。其結果為本發明之纖維(II a)顯示出具有可製造之效能率，以及且有將接著力控制或調節在非常廣範圍的特點。

脂肪族聚酯(B2)使用熔點相差 20℃ 以上之至少 2 種結晶性脂肪族聚酯的嵌段共聚物且(或)混合物，其分別含有熔點 130℃ 以上之高熔點脂肪族聚酯(H)與熔點 40~120℃ 之低熔點脂肪族聚酯成分，其比率為 90~10 重量%與 10~90 重量%。高熔點成分(H)為維持成分(B2)之耐熱性與熔融紡絲時的膠著性，因此其熔點必須在 130℃ 以上，較佳為 140℃ 以上，特別是 150℃ 以上更好，160℃ 以上最好。低熔點成分(S)為一種藉由加熱產生接著性之成分，因此其熔點必須在 40~120℃ 的範圍內，較佳為 50~120℃，特別佳為 60~120℃ 的範圍。藉由改變高熔點成分(H)與低熔點成分(S)之各個熔點與混合或共聚合比率，而使加熱接著溫度、接著密度、接著強度之範圍變廣，可按照使用的目的作合適的選擇。

脂肪族聚酯(B2)中之高熔點成分(H)與低熔點成分(S)之重量比率大部分在 9/1~1/9 範圍內，較佳為 8/2~2/8 範圍，特別佳為 3/7~7/3 的範圍。脂肪族聚酯(B2)中的高熔點成分(H)與低熔點成分(S)之熔融吸熱量，分別都必須在 3J/g 以上，5J/g 以上較佳，10J/g 以上更佳，10~30J/g 之範圍

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 (32 )

內特別佳。脂肪族聚酯(B2)具有結晶性，由熔融紡絲時防止膠著之觀點來看為較佳者。

脂肪族聚酯(B2)中，高熔點成分(H)與低熔點成分(S)之熔點必須相差 20℃ 以上，較佳為 30℃ 以上，特別佳為 40℃ 以上。例如將熔點 160℃ 之成分(H)與熔點 80℃ 之成分(S)組合成嵌段共聚物或混合物，例如置於 100℃ 下處理時，由於成分(S)熔融造成強收縮，而因高熔點成分(H)之存在，使纖維成分(B2)全體保持無熔融形狀。因此按照所需之接著處理溫度與壓力、接著強度、耐熱性、使用溫度等，來選擇構成脂肪族聚酯(B2)之成分(H)與(S)之熔點，及其比率為佳。

自發卷縮性與自己接著性複合纖維(Ⅱ a)中之脂肪族聚酯(B2)，為構成成分(H)與(S)之混合物且(或)嵌段共聚物。混合方法為任意一種，普通之熔融混合也可以，於溶劑中混合也可以。混合裝置為機械攪拌裝置，或使用將流入的粒體反覆地經多段分開與合流之靜止混合器，也可以將兩者併用。熔融混合中，兩成分經部分反應，嵌段共聚物化也可以。但是若過度地反應，則變成完全地無規共聚物化(熔點消化，非晶化)。亦即熔融混合物經 DSC 分析後，可查出兩成分的熔點與熔融吸熱量，且希望能保持在較佳範圍。另一方面，兩成分之嵌段共聚物，例如對於分子末端帶有氫氧基之低熔點成分(S)，可藉由與交酯或乙交酯等原料環狀內酯，於熔融狀態下產生聚合反應之方法來製造。此外分子末端帶有氫氧基成分(H)與(S)之混合

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

### 五、發明說明 (33 )

物，例如與二異氰酸己酯等的二異氰酸酯、無水苯二甲酸等的二羧酸無水物、對苯二甲酸氯化物等二羧酸鹵化物等多官能基之化合物(鏈延長劑)進行反應，可得到與這些化合物結合之嵌段共聚合物。構成成分(B)之聚合物，為了改善熱收縮性與收縮後之彈性回復性，較佳為具有分歧與交聯者。例如可使用偏苯三酸、丙三醇、三異氰酸鹽等具 3 個以上官能基之化合物。

為了使成分(H)與(S)混合能安定地進行，希望兩者的親和性很高。可依上述之方法改善兩者的親和性。

複合纖維(II a)當中，聚合物(A2)與聚合物(B2)相互的接著性高者為佳。因此兩者最好都具有共通成分。例如特別佳為聚合物(B2)之高熔點成分(H)與聚合物(A2)中之成分相同(例如聚乳酸)。同樣地，兩者具有近似之成分(例如聚乳酸及以多乳為主成分之共聚合物)者較佳。

脂肪族聚酯(B2)，主要為脂肪族聚酯(H)與(S)所構成，副成分(50 重量%以下，特別是 30 重量%以下)例如含有芳香族成分、聚醚成分、聚羧酸酯成分、聚胺基甲酸乙酯成分、聚醯胺成分、聚有機矽氧烷成分等其他成分也可以。可使用共聚合或混合之方法導入其他成分。脂肪族聚酯(B2)之分子量，並沒有特別地限定，較佳為 5 萬以上，特別佳為 8~30 萬以上，廣泛使用為 10~20 萬的範圍。

複合纖維(II a)當中，適合低熔點成分(S)之具體例子，例如聚己內酯(熔點約 59℃)、丙酸內酯(熔點 95℃)等之脂肪族聚內酯之外，還有乙二醇、丙二醇、丁二醇、己二醇、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 (34 )

辛二醇、二乙二醇、三乙二醇等脂肪族乙醇類之一種以上，以及琥珀酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、辛烷二羧酸、癸烷二羧酸等脂肪族二羧酸 1 種以上所組成之聚酯，例如聚己二酸乙二酯(熔點約 49 °C)、聚辛二酸乙二酯(熔點 65 °C)、聚壬二酸乙二酯(熔點 52 °C)、聚癸二酸乙二酯(熔點 75 °C)、聚琥珀酸丁二酯(熔點 116 °C)、聚癸二酸丁二酯(熔點 66 °C)、聚癸二酸己二酯(熔點 74 °C)之其他均聚物，以及與這些成分進行嵌段或無規聚合物。由自己接著性複合纖維(Ⅱ a)所得到經過接著之纖維構造物，例如用於染色之衣料時，低熔點成分(S)之熔點較佳為 100 °C 以上，特別佳為 110 °C 以上。

熔融複合紡絲之聚合物(A2)與聚合物(B2)，按照以往之方法，分別經熔融、計量，於複合紡絲噴嘴內複合，按照所需進行延伸、熱處理等，使分子配向、結晶化，製得本發明之複合纖維(Ⅱ a)。同樣地，分別對聚合物(A2)與聚合物(B2)使用溶劑時，可以濕式、乾式、乾濕式等方法進行合紡絲，得到本發明之複合纖維。熔融複合法其特別處乃因其具有較佳之效能率。熔融紡絲時，卷取速度可適用 2000m/分以下之低速紡絲、2000~5000m/分之上高速紡絲、5000m/分以上之超高速紡絲等。在低速方絲與高速紡絲時，可分別進行紡絲與延伸步驟，或同時連續進行紡絲與延伸步驟的方法也可以。一般而言，低速紡絲時以 3~8 倍的程度、高速紡絲則以 1.5~3 倍的程度進行延伸，高速紡絲不用延伸或以 2 倍以下之程度進行延伸。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 (35)

複合纖維 (II a) 可以為連續複合長纖維 (multifilament)、連續單纖維、切斷的人造纖維 (staple) 等任意形態，可以經各種手段混合成其他合適的纖維，如可作為絲、編物、織物、不織布、毛氈、紙、膜等的複合物及其他類似的纖維構造物。

自己接著性複合纖維 (II a) 之接著，大多將纖維構造物加熱或壓縮。加熱的方法可應用乾熱、濕熱、紅外線、高周波之其他方法。一般而言也可在壓力大時，於低溫下接著。

自發卷縮性複合纖維 (II a) 可經加熱使之卷縮。加熱時可應用乾熱、濕熱、紅外線等其他方法。藉由改變加熱溫度、加熱時間、緊張的程度 (張力等) 調節或控制卷縮之程度。卷縮後可以用長纖維、絲束、人造纖維、棉、編物、織物、不織物、仿羔皮粗紡呢等其他任意形態來進行。將大部分的絲、絲束、綿、仿羔皮粗紡呢、編物、織物、不織布等，於不緊張或低緊張方式加熱時產生卷縮。在染色最終加工步驟之前，大都會在最終步驟產生卷縮。卷縮時即使發生膨潤作用也會產生收縮。例如可以使用丙酮、甲基乙基酮或這些物質與水之混合物，作為膨潤劑。也可以使用其他公開的溶劑，以水等進行稀釋作為水分散液者用作膨潤劑。

本發明之自發卷縮性複合纖維 (II a)，為圖 1A~1G 所示之截面圖。圖中的 1 表示為低收縮成分 (A2)，2 表示高收縮成分 (B2)，兩者相互交換也可以。成分 (A2) 與成分 (B2)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(36)

必須以偏心方式複合。偏心即指兩成分之各個重心不同，偏心性高時，複合纖維的卷縮性強。圖 1A 為偏心性最高的例子，圖 1B 為偏心性低的例子。

自發卷縮性複合纖維(II a)之纖維成分(A2)與纖維成分(B2)之複合率(截面積比)，並沒有特別地限定，較佳範圍為 10/1~1/10，更佳為 5/1~1/5，特別佳為 2/1~1/2 的範圍。複合比率偏向 1/1 時，卷縮性變弱。

圖 4A~4D 表示本發明自己接著性複合纖維(II a)之數個例子。圖中 10 表示強度保持用之聚合物(A2)，11 表示接著成分(B2)。圖 4A 是以同心圓方式進行複合，圖 4B 是以同心圓方式複合之三角形之截面，圖 4C 所示為回轉對稱型。圖 4D 所示為中空同心圓型之複合纖維。在圖 4D，12 為中空部分，也可以使用第 3 種聚合物代替。具有接著成分之脂肪族聚酯(B2)，至少必須佔纖維表面之一部分。在圖 4A、4B、4D 中，成分(B2)佔表面的全部，在圖 4C 中成分(B2)佔表面的一部分。成分(B2)之表面佔有率愈高，則接著力愈大。自己接著性複合纖維(II a)中，纖維成分(A2)與纖維成分(B2)之複合比率並沒有特別地限定，於 20/1~1/20，較佳範圍為 10/1~1/10，更佳為 5/1~1/5，特別佳為 2/1~1/2 的範圍。複合型態之纖維成分(A2)與纖維(B2)為同心型，亦即各個纖維成分的重心須一致。

與複合纖維(I)相同，複合纖維(II a)之截面形狀並沒有特別地限定，圓形、非圓形多角形、多葉形、中空形等各種形狀皆有。複合纖維(II a)的纖度可依照使用的目的任

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線



## 五、發明說明 (37 )

意地選擇，普通衣料用的單絲纖度為 0.1~50 旦尼爾(d)的範圍，特別是 0.5~30d 的範圍較佳，較廣泛使用的範圍為 1~20d。用於不織布、皮革、資材用等可為細或粗的。對於本發明的纖維，可按照所需施以假捻或壓流法等，然後再進行機械式卷縮。在卷縮步驟之加熱使纖維不膠著的觀點來看，脂肪族聚酯(B2)中熔點最低之成分必須在 60℃ 以上，較佳為 80℃ 以上，最好為 90℃ 以上。

此外，與複合纖維(I)相同，複合纖維(II a)可含有各種不同之添加劑，可單獨或與其他纖維混用，而可製造絲、細繩、繩、編物、織物、不織布、紙、複合材料之其他構造物。

纖維(II)其他較佳之形態為(A2)熔點 140℃ 以上之結晶性脂肪族聚酯聚合物與(B2)所構成之複合纖維，其中(B2)為含有熔點 140℃ 以上之結晶性脂肪族聚酯(H)及熔點 120℃ 以下且玻璃轉移點為 30℃ 以下之脂肪族聚酯(S)的嵌段共聚合物或混合物。成分(A2)與(B2)之至少一方，含有 0.05% 以上的聚有機矽氧烷成分，對於纖維之橫截面上，成分(B2)至少在成分(A2)上分離成 2 個部分，且兩成分(A2)與(B2)形成纖維表面的一部分，將成分(A2)與(B2)在單纖維內複合成可分割之自然分解性纖維(II b)。

可分割的複合纖維(II b)之聚合物(A2)，為結晶性高且熱收縮性低之成分。適合作為聚合物(A2)者，為上述結晶性之均聚合物，以及與不損害該均聚合物結晶性之少量的第 2 成分(例如 30 重量%以下，較佳為 20 重量%以下，最

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 (38 )

好為 10 重量%以下)或第 3 成分經過共聚合且(或)混合成之物質。由纖維(II b)製成的製品強度與耐熱性之觀點來看，聚合物(A2)之熔融時之吸熱量在 20J/g 以上，較佳為 30J/g 以上，更佳為 40J/g 以上。由實用的觀點而言，聚合物(A2)的熔點必須在 140 °C 以上，較佳為 150 °C 以上，更佳為 160 °C 以上，最佳為 170 °C 以上。

脂肪族聚酯(B2)為熔點 140 °C 以上之結晶性脂肪族聚酯之鏈段(H，以下稱為硬鏈段)與熔點 120 °C 以下且玻璃轉移點為 30 °C 以下之脂肪族聚酯的鏈段(S，以下稱為柔性鏈段)結合成之嵌段共聚合物，或上述結晶性脂肪族聚酯(H)與上述脂肪族聚酯(S)結合成之混合物。由於脂肪族聚酯(B2)是成分(H)與(S)所構成，因此脂肪族聚酯(B2)加熱時產生極大的收縮，結果使得聚酯(A2)與聚酯(B2)易於分離，而分割成細纖維。為了使之達到高收縮的目的，高熔點之聚酯成分(H)較佳為強固者，其熔點必須在 140 °C 以上，較佳為 150 °C 以上，更佳為 160 °C 以上，最佳為 170 °C 以上。另一方面，低熔點的聚酯成分(S)較佳為柔軟且熱縮性大的物質，結晶性聚合物之熔點必須在 120 °C 以下，較佳為 100 °C 以下，更佳為 90 °C 以下，最佳為 80 °C 以下或非結晶性(非晶性)者。例如以 100 °C 的水處理時，低熔點聚酯成分(S)之熔點在 100 °C 以下，則使纖維成分(B2)產生強烈地收縮。但是高熔點之聚酯成分(H)之熔點 140 °C 以上，纖維成分(B2)雖收縮，但並不會熔融。同樣地，為了表現較大收縮性，低熔點聚酯成分(S)的玻璃轉移點較佳

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 (39 )

在 20 °C 下，特別佳為 0 °C 以下。低熔點成聚酯成分(S)若為完全非晶性，則熔點視為與玻璃轉移點相同。

分割型複合纖維(II b)之脂肪族聚酯(B2)之低熔點聚酯(S)，較合適為熔點 120 °C 以下且玻璃移點在 0 °C 以下之聚酯者，例如除了聚己內酯之外，聚琥珀酸乙二酯、聚己二酸乙二酯、聚癸二酸乙二酯、聚壬二酸乙二酯、癸酸乙二酯、聚琥珀酸丙二酯、聚己二酸丙二酯、聚癸二酸丙二酯、聚壬二酸丙二酯、癸酸丙二酯、聚琥珀酸丁二酯、聚己二酸丁二酯、聚癸二酸丁二酯、聚壬二酸丁二酯、癸酸丁二酯、聚琥珀酸己二酯、聚己二酸己二酯、聚癸二酸己二酯、聚壬二酸己二酯、癸酸己二酯等碳數為 2~20 之直鏈狀或分枝狀且具有烯烴基之脂肪族亞烷乙二醇，與碳數為 4~22 之脂肪族二羧酸類，與其聚酯，以及上述成分之(無規或嵌段)共聚物，其中二亞乙二醇、三亞乙二醇、乙二醇/丙二醇等的烯烴乙二醇低聚合物，與脂肪族二羧酸組合而成之聚酯醚也可以作為低熔點之聚酯成分(S)。

一般而言，均聚合物大多具有結晶性，若將 2 種以上的均聚物進行共聚合(無規或嵌段)，使得低熔點聚酯成分(S)之結晶化程度降低，而可達到非晶化。此外，當使用成分(H)與(S)之混合物作為纖維成分(B2)時，低熔點聚酯與結晶性之高熔點聚酯經過嵌段共聚合成之物質，因高熔點聚酯(H)之親和性高，容易均一地混合，所以特別佳為低熔點聚酯(S)。脂肪族聚酯(B2)中的低熔點聚酯成分(S)分子量並沒有特別地限定，若為嵌段共聚物時，柔性鏈段(S)之分

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(40)

子量，例如為 1000~15 萬，大都為 2000~10 萬者較佳，特別佳為 5000~5 萬，若為聚合物混合物時，低熔點聚酯(S)之分子量為 1 萬~30 萬，較佳為 2 萬~25 萬，特別佳為 5~20 萬。進一步，由於纖維成分(B2)之收縮性高，因此也可以添加可塑劑。

脂肪族聚酯(B2)中，具有結晶性脂肪族聚酯之高熔點聚酯成分(H)之具體例子與上述相同。為了使該部分強固，因此需有高結晶性，且保持其結晶性，較佳為均聚物。在共聚合與混合產生變性時，可使用第 2 成分的量進行控制，例如第 2 成分的量較佳為 20 重量%以下，特別佳為 10 重量%，最好為 5 重量%以下。當使用聚合體混合物(polymer blend)為纖維成分(B2)時，低熔點聚酯經過嵌段共聚合成高熔點聚酯，因低熔點聚酯成分(S)之混合性高，所以別佳為高熔點成分(H)。高熔點聚酯成分(H)分子量並沒有特別地限定，若為嵌段共聚物時，硬鏈段(H)之分子量，例如為 5000~20 萬，進一步大都為 8000~10 萬者較佳，特別佳為 1 萬~5 萬，若為聚合物混合物(polymer blend)時，高熔點聚酯(H)之分子量大都為 5 萬~30 萬，較佳為 8 萬~25 萬，特別佳為 10~20 萬。

脂肪族聚酯(B2)為高熔點聚酯(H)與低熔點聚酯(S)之混合物時，混合狀態並沒有特別地限定，較佳兩成分微細且均一地混合。為了使微細且均一地混合，使相互親和性變高，在一方或雙方的混合成分中最高可達 50 重量%，較佳為 5~30 重量%，更佳為 10~20 重量%部分經過嵌段共聚

## 五、發明說明(41)

合。此外，為了使兩成分之混合性變高，可添加次要的第3成分，例如具有界面活性劑之機能或者混合劑也可以。高熔點聚酯(H)與低熔點聚酯(S)之重量比率，依使用各成分之特性而不同，為了得到良好的纖維強度、彈性率、耐熱性、熱收縮性等，其重量比率為1/9~9/1，較佳為2/8~8/2，進一步較佳為3/7~7/3。高熔點聚酯(H)之結晶性與熔點高且強固，或低熔點聚酯(S)之結晶性與熔點低且軟，即使分別佔少量也具有其效果。

聚合體混合物(B2)的分子量並沒有特別地限定，為了使聚合物(A2)進行熔融混合紡絲，希望成分(A2)與(B2)之熔融粘度大約相等，聚合體混合物(B2)全體的重量平均分子量與聚合物(A2)接近者較佳。亦即聚合體混合物(B2)的重量平均分子量在5萬以上，較佳為7萬~30萬，特別好為8萬~20萬之範圍。

聚合體混合物(B2)由高熔點聚酯(H)與低熔點聚酯(S)混合所產生。混合的方法並沒有特別地限定，例如將兩者之顆粒依照所定之比率混合，經螺旋擠壓機與2軸擠壓混煉機，或其他的混煉機等進行熔融混合也可以。同樣地，也可以分別將經過熔融的兩者以機械攪拌裝置混合，或以靜止混合器也可以。在靜止混合器中，藉由水流的引導裝置，將水流重覆地分開與合併，若與機械攪拌裝置併用也可以。當使用熔融混合時，高熔點聚酯(H)與低熔點聚酯(S)反應且進行共聚合化。藉由共聚合化防止熔點降低、耐熱性的劣化情況時，可以短時間的熔融混合進行，例如30

## 五、發明說明(42)

分鐘以內，較佳為 20 分鐘以內。同樣地，為了防止兩成分的反應，可事先將聚合物的分子末端酯化用以封鏈。此外，也可將兩成分溶解在溶劑中混合。

脂肪族聚酯(B2)之硬鏈段(H)與柔性鏈段(S)結合之嵌段共聚合物，結合的方式並沒有特別地限定，通常以化學的方式結合。例如也可以使用酯結合、醃胺結合、胺甲酸酯結合、尿素結合等其他方式。例如柔性鏈段用的低熔點脂肪族聚酯，其末端帶有氫氧基，與交酯或乙交酯反應(聚合)形成硬鏈段。此外，末端帶有氫氧基之柔性鏈段用聚酯與硬鏈段用的聚酯之二碳酸無水物或鹵化物反應。此狀況下接縫為酯結合。此外，末端的氫氧基與二異氰酸酯反應，進行胺甲基酸酯結合。硬鏈段(H)與柔性鏈段(S)之重量比率，依所使用之各成分特性而不同，具有較佳的纖維強度、彈性率、耐熱性、熱收縮性等，其比率為 2/8~8/2，較佳為 3/7~7/3，特別佳為 4/6~6/4 範圍。硬鏈段(H)為強固的，而柔性鏈段為柔軟，即使分別少量也具有其效果。

嵌段共聚合物(B2)之重量平均分子量，並沒有特別地限定，大多為 5 萬以上，較佳為 8 萬~30 萬，特別佳為 10 萬~20 萬之範圍。

本發明複合纖維(Ⅱ b)之易於分離(剝離)的第一主要因素，為上述的聚合物(A2)與聚合物(B2)之熱收縮力或收縮率相差很大。聚合物(A2)在沸水中之收縮率在 20%以下，較佳為 15%以下，最好在 10%以下。同樣地，聚合物(B2)的收縮率在 20%以上，特別佳為 30%以上，最好在 40%

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(43)

以上。聚合物(A2)與聚合物(B2)收縮率之差在 10%以上，較佳為 20%以上，最好在 30%以上。一般而言，聚合物(B2)中之低熔點聚酯成分(S)較多，因此其收縮率較大。因此依照上述之說明，選擇聚合物(A2)與聚合物(B2)，使之可充分展現收縮率之間的差別。

本發明複合纖維(II b)之易於分離之第二主要因素，由於聚合物(A2)與聚合物(B2)之一方或兩方皆含有聚有機矽氧烷成分，其相互接著性低。由於聚有機矽氧烷含有烷基與烯丙基之側鏈，例如聚二甲基矽氧烷、聚甲基乙基矽氧烷、聚二乙基矽氧烷、聚甲基苯基矽氧烷、聚二苯基矽氧烷等，較佳為聚二甲基矽氧烷。成分(A2)或(B2)中之聚有機矽氧烷之成分較多時，成分(A2)與(B2)接著性降低，容易剝離。成分(A2)與(B2)之至少一方之聚有機矽氧烷成分含有率在 0.05 重量%以上，較佳為 0.1 重量%以上，更佳為 0.3~8 重量%以上，特別佳為 0.5~5 重量%以上。特別是成分(B2)比成分(A2)含有較多之聚有機矽氧烷，因此大多只使用成分(B2)。

使成分(A2)或(B2)含聚有機矽氧烷之方法為共聚合法或混合法。共聚合法係將末端等含有氫氧基之聚有機矽氧烷與脂肪族聚酯製造原料，例如交酯與乙交酯進行反應(聚合)，或者與末端含有氫氧基之脂肪族聚酯混合時，例如與二碳酸無水物，二碳酸鹵化物、二異氰酸酯等反應，使兩者產生結合。例如將聚矽氧烷末端之氫氧基與等莫耳數的二異氰酸酯(帶有異氰酸酯基)反應生成預聚合物，也可以

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(44)

與帶有氫氧基之脂肪族聚酯混合。

混合法係將聚有機矽氧烷混合在脂肪族聚酯內，因兩者缺乏相互的親和性，均一混合上有困難。其中使用界面活性劑為改善親和性方法之一。其他方法可以使用脂肪族聚酯與聚有機矽氧烷之嵌段共聚合物的方法。脂肪族聚酯與聚有機矽氧烷之嵌段共聚合物的製造方法，如上所述，以其他方法製得之嵌段共聚合物與脂肪族聚酯均一地混合，為較容易且實用的方法。在其他製造此嵌段共聚合物的方法中，為了使所需的量減少，通常使用的裝置與方法，如強力攪拌裝置、超音波裝置、界面活性劑等較容易。脂肪族聚酯與聚有機矽氧烷混合成之嵌段共聚合物中，聚有機矽氧烷之含有率為 5~95 重量%，較佳為 10~90 重量%，更佳為 20~80 重量%。此嵌段共聚合物中，為了使聚有機矽氧烷能均一地分散(混合)於脂肪族聚酯中，可使用分散劑(界面活性劑)，應用的範圍相當廣泛，對本發明特別地有用。

對於複合纖維(II b)的截面而言，聚合物(B2)將聚合物(A2)至少分離成 2 部分(以下稱為層)，且兩成分皆必須佔纖維表面的一部分。該複合纖維(II b)之複合構造可被分割成複數個，形成纖度小且特殊截面之纖維。單纖維內之聚合物(A2)之層數較多，因此可得到細且比表面積大之纖維。分割數在 2 個以上，較廣泛使用之範圍為 3~20。分割數在 3~10 程度的物質，較合適地為衣服、上衣、女性內衣等，分割在 4~20 範圍者為超細纖維，較合適如超高密度編



## 五、發明說明(45)

織物、不織布、人工仿麂皮、人工皮革、濾紙、擦拭用布等。

圖 3A~3I 所示為本發明較佳之複合纖維(II b)的橫截面構造。在圖中的 7 表示聚合物(A2)，8 為聚合物(B2)，9 為中空部分。圖 3A 為 3 層並列型，即分離成 3 部分之例子。並列型即兩成分交互配列之構造。圖 3B 乃由放射狀之聚合物(B2)層將聚合物(A2)分割成 4 部分之例子。所謂放射型為一方成分例如聚合物(B2)，呈現放射狀之型態稱之。圖 3C 表示 9 層之放射型，圖 3D 表示 9 層的多重並列型，圖 3E 表示花卉狀之 9 層放射型，圖 3F 表示放射型與多重並列型之組合，圖 3G 表示非圓形放射型，圖 3H 表示變形之多重並列型，圖 3I 表示中空放射型之複合纖維。除了圖 3A~3I 之外，按照本發明，可以產生多種多樣之複合纖維。除了聚合物(A2)與聚合物(B2)之外，也可以具有第 3 種成分。例如以第 3 成分代替圖 3I 中空部分的配置方式也可以。若以一種成分佔領纖維全部表面之複合構造，例如圖 3J 與圖 3K 所示之蕊鞘型與海島型構造，則無法作為複合纖維(II b)。

聚合物(A2)與聚合物(B2)之複合比(截面積比)複合纖維，並沒有特別地限定，可依照目的作任意地選擇。大部分該複合比為  $20/1 \sim 1/5$  之範圍，較佳為  $10/1 \sim 1/2$ 。亦即大部分合適的狀況為低收縮成分(A2)較高收縮成分之比率大，複合比(A2)/(B2)較佳範圍為  $10/1 \sim 1/1$ 。

複合纖維(II b)之截面可任意選擇。同樣地，單絲纖度

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(46)

(分割前)可依照使用的目的作任意的選擇。通常為 0.5~50 旦尼爾，使用 1~30 旦尼爾的範圍特別佳，更佳為 1.5~20 旦尼爾。

由聚合物(A2)與聚合物(B2)製造複合纖維(II b)之方法，與製造複合纖維(I)時相同。

本發明之複合纖維(II b)，可以因使用的目的而改變成任意形態，例如連續長纖維、單長纖維、複合纖維、切斷人造纖維等。複合纖維(II b)中由於含有多量的砂，成分間之相互接著性特別弱，延伸時將產生剝離及龜裂。以加熱或膨潤使之剝離、收縮。剝離性弱時，必須以加熱與膨潤的方法，需要時也可以施以假捻、揉搓、拍打等機械方法。也可以使用溶劑將聚合物(B2)溶解除去的分割方法。剝離法部分，最好使重量無損失。一般而言，纖維製造中或編織物等加工當中，控制剝離的潛伏程度，使之變成編織物，例如染色加工步驟時，大部分以完全剝離分割者較佳。此為極細纖維、超極細纖維在製造與加工步驟摩擦時，易引起切斷等麻煩之主因。

纖維(II)之其他較佳形態，由(A2)熔點 140 °C 以上且熔融吸熱量為 20J/g 以上之結晶性脂肪族聚酯聚合物構造之纖維成分，與(B2)脂肪族聚酯為主成分構成嵌段共聚合物，其中(B2)脂肪族聚酯乃由實質上非結晶性，且玻璃轉移點 40 °C 以下之柔性鏈段(S)，與含有熔點 110 °C 以上脂肪族聚酯之結晶性鏈段及(或)胺基甲酸乙酯結合之鏈段構成硬鏈段(H)，兩者結合成嵌段共聚合物。

## 五、發明說明(47)

纖維(II)之纖維成分(A2)與(B2)，以纖維內接合方式形成複合纖維，或者將各纖維成分(A2)與(B2)混合成複合絲也可以。因纖維成分(B2)的熱收縮性，使纖維(II c)具有良好之膨鬆性、柔軟性、伸縮性及觸感。當纖維成分(A2)與(B2)，以偏心方式接合成複合纖維時，進一步可揮發優良的自發卷縮性，而且卷縮纖維具有良好的伸縮性。

纖維(II c)之聚合物(A2)為熱收縮性小的成分。適合作為聚合物(A2)之物質為結晶性之均聚物，與相對於均聚物之結晶性不致造成太多破壞的少量(例如 40 重量%以下，特別是 30 重量%以下，更佳為 20 重量%以下)之第二成分及第三成分經聚合且(或)混合成之物質。由纖維之卷縮性、強度、耐熱性或觸感的觀點來看，聚合物(A2)熔融時之吸量必須在 20J/g 以上，較佳為 30J/g 以上，最好在 40J/g 以上。由實用的觀點而言，聚合物(A2)之熔點必須在 140℃ 以上，較佳在 150℃ 以上，更佳為 160℃ 以上，最佳為 165℃ 以上。

聚合物(B2)是由實質上非結晶性(非晶性)且玻璃轉移點在 40℃ 以下之脂肪族聚酯為主成分之柔性鏈段(S)，與特定的硬鏈段(H)所構成之嵌段共聚物，以及包含少量(50 重量%以下，較佳為 40 重量%以下，更佳為 30 重量%以下)之其他成分進行共聚合或混合。此處的鏈段亦即指聚合物分子鏈之一部分，所謂的嵌段。

上述的特殊構造中，所謂聚合物(B2)表示彈性體(elastomer)之彈性動作，在延長狀態時其回復性佳，可表

## 五、發明說明(48)

現出纖維化與高的熱收縮性。為了表示出高熱收縮性，柔性鏈段(S)之玻璃轉移點必須在 40 °C 以下，較佳為 20 °C 以下，進一步 0 °C 以下更佳。當製造複合纖維時，柔性鏈段之玻璃轉移點在 20 °C 以下，特別是 0 °C 以下更佳。玻璃轉移點如圖 7 所示，可以用 DSC 進行測定，以粘彈性測定(例如以 1~60 赫茲進行測定)之力學損失( $\tan \delta$ )主分散之極大值溫度比較正確。實質上非結晶性(非晶性)的物質在 DSC 曲線上，溶解吸熱量未滿 5J/g 者較佳，更佳為未滿 3J/g 者。

適合柔性鏈段(S)例子，例如由共聚合或混合使結晶性消失者或實質上為非晶化之脂肪族聚酯。為了使結晶性消失或實質上為非晶性，兩成分共聚合(重量)之比率在 1/1 之附近，亦即大多在 2/1~1/2 之範圍。

適合柔性鏈段(S)之例子中，玻璃轉移點在 0 °C 以下之脂肪族聚酯之例子，例如聚己內酯、聚琥珀酸乙二酯、聚己二酸乙二酯、聚癸二酸乙二酯、聚壬二酸乙二酯、癸酸乙二酯、聚琥珀酸丙二酯、聚己二酸丙二酯、聚癸二酸丙二酯、聚壬二酸丙二酯、癸酸丙二酯、聚琥珀酸丁二酯、聚己二酸丁二酯、聚癸二酸丁二酯、聚壬二酸丁二酯、癸酸丁二酯、聚琥珀酸己二酯、聚己二酸己二酯、聚癸二酸己二酯、聚壬二酸己二酯、癸酸己二酯等碳數為 2~20 之直鏈狀或分枝狀且具有烯烴基之聚酯。以及上述部分之二亞乙二醇、三亞乙二醇、乙二醇/丙二醇等的烯烴乙二醇低聚合物，與脂肪族二羧酸組合而成之聚酯醚也可以作為柔性鏈段之成分。一般而言這些聚酯之均聚合物皆具有結晶性，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(49)

因此將 2 種以上的均聚物進行混合或共聚合(無規或嵌段)，則可使結晶性消失。柔性鏈段的分子量並沒有特別地限定，例如大都為 1000~20 萬，較佳為 1500~15 萬，特別佳為 2000~10 萬，最廣泛使用的範圍為 5000~5 萬。

聚合物(B2)之柔性鏈段(S)，以實質上非結晶性(非晶性)之脂肪族聚酯為主成分。如上所述，將複合個脂肪族聚酯或製造原料，經無規共聚合或嵌段共聚合，則可輕易製得非晶性脂肪族聚酯。例如聚己二酸乙二酯與聚己二酸丙二酯之原料，以莫耳數比 1/3~3/1 之範圍，特別是在 1/2~2/1 之範圍混合後聚合較佳，可得到低結晶性~非晶性之脂肪族聚酯。此外，例如分子末端帶有氫氧基之聚己二酸乙二酯與聚癸二酸丙二酯之重量比 1/1 之混合物 40 重量部，與交酯 60 重量部熔融聚合者為佳，將聚乳酸/聚己二酸乙二酯與聚乳酸/聚癸二酸丙二酯兩者嵌段共聚合物混合，得到聚合物，該混合聚合物之聚己二酸乙二酯鏈段與聚癸二酸丙二酯鏈段部分，形成非晶性柔性鏈段，而聚乳酸鏈段形成結晶性硬鏈段。亦即可使用複數成分經由無規共聚合、嵌段共聚合或混合等方法，將柔性鏈段進行非晶化。在兩種成分之情況下，共聚合或混合之重量比率大多在 1/2~2/1 之範圍內。判定是否為實質上非晶性者時，必須以 DSC 觀測結晶熔融吸熱量是否未滿 5J/g，特別是未滿 3J/g。

聚合物(B2)之硬鏈段(H)有兩種類型，組合後共計有 3 種。

硬鏈段(H)之第 1 種類型為熔點 110℃ 以上，較佳為 120

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(50)

℃以上，更佳為 140℃ 以上之結晶性脂肪族聚酯。此種高熔點結晶性脂肪族聚酯之具體例子如上所述。為了保持高熔點，較佳為均聚合物，藉共聚合可抑制變性第 2 成分之量，例如第 2 成分的量在 20 重量%，較佳為 10 重量%以下，特別佳為 5 重量%以下。結晶性硬鏈段之分子量並沒有特別地限定，為了在高熔點下充分地結晶，分子量大都在 5000~20 萬，較佳為 1 萬~10 萬，特別佳為 1 萬~5 萬。

聚合物(B2)之硬鏈段(H)之第 2 類型為具有胺基甲酸乙酯結合之脂肪族聚酯，例如異氰酸酯，較佳為二異氰酸酯與上述末端帶有氫氧基之柔性鏈段用脂肪族聚酯進行反應而形成。二異氰酸酯之例子，例如可使用二異氰酸丁二酯、二異氰酸己二酯、二異氰酸辛二酯、苯二異氰酸酯、甲苯撐二異氰酸酯、二甲苯二異氰酸酯、二苯基亞甲基二異氰酸酯等之脂肪族聚酯與芳香族二異氰酸酯。而且添加乙二醇、丙二醇、丁二醇、新戊二醇、己二醇等二醇類作為鏈伸長劑，使用時必須使二異氰酸酯稍微過剩，硬鏈段分子量與胺基甲酸乙酯結合的數量增加，可使硬鏈段更強固。但是，大部分使用二胺基作為鏈伸長劑時，因為與尿素(urea)結合(高密度)，而造成熔點過高(例如 230℃ 以上等)及熔融紡絲的困難。亦即當使用芳香族二異氰酸酯時，具有良好的彈性性質，易於變色，造成生分解性差之傾向，因此其他脂肪族異氰酸酯中則具有相反的傾向，可依目的與用途作選擇。此外使用少量(例如 5 莫耳%以下)的鏈伸長劑與異氰酸酯類，且具有 3 個以上之官能基之化合物時，可

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(51)

導入聚合物的分枝或架橋構造中。

硬鏈段(H)的第3型乃將上述2型組合，例如結晶性硬鏈段用聚酯之末端氫氧基與非晶性柔性鏈段用之聚酯末端之二異氰酸酯反應，使得兩者結合。此狀況下，聚合物之結晶周圍可與氫結合，生成胺基甲酸乙酯結合部分，強化硬鏈段。

聚合物(B2)之硬鏈段(H)與柔性鏈段(S)之比率及彈性性質，並沒有特別地限定，因此可依照硬鏈段與柔性鏈段之性質與製品的目的、用途等作適當的選擇。一般而言，複合絲之硬鏈段纖維大多硬且耐熱性佳，柔性鏈段纖維大多傾向柔軟。有關纖維(B2)之彈性性質，如所謂彈性絲具有極強的彈性回復率，在紡絲、延伸、處理時，可使分子配列固定，藉由後熱處理使各種放縮率或收縮力收縮，因而可製造出相當廣範圍物質。但一般而言，本發明之目的乃使用紡絲、延伸、處理來固定分子配列，置於在100℃水中處理時，其收縮率在15~80%之間，較佳為20~70%，最廣泛使用的範圍為30~60%。在複合絲中，聚合物(B2)之硬鏈段(H)含有率為10~90重量%，較佳為20~80重量%，特別是30~70重量%的範圍最佳。

複合纖維中，聚合物(B2)之硬鏈段(H)與柔性鏈段(S)之重量比為20/80~80/20，較佳為25/75~75/25，特別佳為30/70~70/30之範圍。一般而言，硬鏈段的構造強固且堅硬，而且柔性鏈段之玻璃轉移點低且為非晶性、熱運動自由度高且柔軟的構造。纖維成分(B2)具有良好的彈性性

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(52)

質，複合纖維的卷縮性高。此外即使使用少量較強固的硬鏈段，也具有其效果，同樣地使用玻璃轉移點在  $0^{\circ}\text{C}$  下之柔性鏈段時，即使少量也可產生高效果。

嵌段共聚合物(B2)之分子量並沒有特別地限定，在 5 萬~30 萬，特別是 8~20 萬較佳。

對於複合絲(II c)的製造方法、加工方法與纖維(A2)與(B2)之沸騰水中之收縮率、截面形狀、纖度、混合比以及其他，以及複合纖維(II c)的製造方法、截面形狀、纖度、卷縮加工與成分(A2)與(B2)之熱收縮率差、複合比侑其他方面，皆與複合絲(I)與複合纖維(I)之情況相同，因此省略說明。

本案發明人將易受鹼性加水分解之脂肪族聚酯及親水性化合物配合在一起，這些化合物為熔點  $140^{\circ}\text{C}$  以上之結晶性脂肪族聚酯，當在單纖維內複合時，可藉由化學處理輕易地分離，而得到複合纖維。然後本發明提供一種複合纖維(III)，其中(A3)為熔點  $140^{\circ}\text{C}$  以上之結晶性脂肪族聚酯聚合物，(B3)為脂肪族聚酯與帶有碳數 2~4 個烯烴基之聚醚類，該聚醚衍生物乃擇自由帶有氫基之有機化合物、帶有硫酸酯之有機化合物、帶有羧基之有機化合物、帶磷酸的有機化合物、帶有胺基且/(或)鹽胺基之有機化合物所構成之群組中至少 1 種化合物且佔 1~50 重量%混合成之組合物，經單纖維內複合，在橫截面中組合物(B3)將聚合物(A3)至少分離成 2 個部分。

本發明之複合纖維(III)乃由熔點  $140^{\circ}\text{C}$  以上之結晶性

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線



## 五、發明說明(53)

脂肪族聚酯聚合物(A3)與特定的親水性成分配合成的脂肪族聚酯組合物(B3)，兩者複合(接合)而成。由於組合物(B3)鹼性水溶液之加水分解性較聚合物(A3)大，因此該複合纖維以鹼性水溶液處理，相當容易分離。

聚合物(A3)的鹼性水溶液，其加水分解性相對較小，較佳的例子為聚 L-乳酸(熔點 175 °C)，聚 D-乳酸(熔點同 175 °C)、聚 3-羥基丁酸酯(熔點 180 °C)、聚羥乙酸(熔點 230 °C)等均聚物，與其他少量成分經過共聚合或混合成之物質。一般而言，因嵌段共聚合方式的結晶性與熔點變化較緩和，共聚合之成分在 50%以下，特別是 1~40%之間，大部分在 1~30%較佳，因無規共聚合之結晶性與熔點之變化顯著，共聚合之成分在 0.5~20%以下，特別是 1~10%之間較佳。

聚合物(A3)中，為了抑制鹼性加水分解，可導入防水成分混合或共聚合。防水成分為碳數 10 以上，特別是碳數 15 以上帶有烷基之脂肪酸與脂肪族醇、及其酯與醯胺、蠟類、聚乙烯及其衍生物、聚有機矽氧烷(例如聚二甲基矽氧烷)及其衍生物等。聚合物(A3)中防水成分之含有量，並沒有特別限定，大多在 0.1~20 重量%，特別是 0.5~10 重量%之範圍內較佳。聚合物(A3)之分子量並特別地限定，大多在 5 萬上，較佳為 7 萬~30 萬，特別是 8 萬~20 萬較佳。

聚合物(A3)之結晶性高，為加水分解速度慢之成分，而且較佳為耐熱性高，熱收縮性低之成分。由強度與耐熱性之觀點來看，聚合物(A3)之熔點為 140 °C 以上，較佳為

## 五、發明說明(54)

150℃上，更佳為160℃上，特別是170℃上最佳。由實用的觀點來看，聚合物(A3)之熔點之吸熱量為20J/g上，較佳為30J/g以上，特別是40J/g上更佳。

組合物(B3)為結晶性或非晶性之脂肪族聚酯，與特定的親水性化合物，亦即帶有碳數2~4之烯烴基的醚類、該醚類衍生物、帶有礬基之有機化合物、帶有硫酸酯之有機化合物、帶有羧基之有機化合物、帶磷酸的有機化合物、帶有胺基且/(或)礬胺基之有機化合物所構成之群組中至少1種化合物，混合而成之物質。由於該物質為親水性成分，組合物(B3)對水與鹼性金屬(鈉、鉀、鋰、鈣、鎂等)化合物之水溶液相當敏感，可輕易地加水分解，結果將本發明之複合纖維(III)分離，或併用其他方法，例如機械的方法與化學膨潤可輕易地將其分離。由於該因素，纖維狀之組合物(B3)之弱鹼性水溶液，例如碳酸鈉(碳酸鈉)3重量%之水溶液，在98~100℃之分解速度、亦即單位時間之重量減少率為聚合物(A3)分解速度之1.5倍以上，較佳為2倍以上，特別佳為5倍以上，更特別為10倍以上，通常較廣泛使用的範圍為5~200倍。混合在組合物(B3)中之親水性化合物，可用脂肪族聚酯進行熔融混合，且組合物(B3)較佳為熔融複合紡絲。

親水性化合物之第1群組為具有碳數2~4烯烴基之聚醚，與其衍生物。聚醚之具體例子為聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇，及其共聚物，其衍生物之例子為這些聚醚(含低聚合物)與其他成分之反應物，例如聚醚與帶有烷基或烷

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(55)

基烯丙基成分，經由酯結合或醚結合方式結合成的非離子界面活性劑、聚醚及其他的聚合物，特別是脂肪族聚酯的共聚合物(特別是嵌段共聚合物)等。例如聚乙二醇與脂肪族聚酯的嵌段共聚合物，以具有組合物(B3)之增強複合(matrix)成分之脂肪族聚酯及親和性高者較佳。特別是嵌段共聚合物中脂肪族聚酯之區段(鏈段)，與具有增強複合成分之脂肪族聚酯相同，其相互親和性最高，可輕易且安定地混合。例如以聚乳酸或其共聚合物為組合物(B3)之增強複合聚合物，將聚乙二醇與聚乳酸之嵌段共聚合物作為親水性化合物，經組合後其相互親和性相當高。同樣地，將作為增強複合聚合物之聚琥珀酸丁二酯，與作為親水性化合物之聚琥珀酸乙二酯/丁二酯共聚合物組合較佳。聚醚/脂肪族聚酯之嵌段共聚合物之製造方法，如將帶有氫氧基之聚醚與脂肪族聚酯之聚合原料反應的方法，或末端帶有氫氧基之脂肪族聚酯與環氧化合物(環氧化乙烯等)附加反應(聚合)之方法。聚乙二醇雖然親和性不必高，與帶有其他的極性之化合物混合時，大多可得到良好親和性。這些具有聚醚成分之聚合物與非離子界面活性劑等，具有高熔融流動性，其他例與如帶有極性基之化合物混合時也可改良其熱可塑性。

親水性化合物之第2群組為礬基(特別是鹼金屬鹽類)，或帶有硫酸酯之有機化合物，例如乙烯磺酸、礬化苯乙烯(鈉鹽)、甲基烯丙基磺酸鈉、具有2-丙烯鹽基鹽胺基2-甲基丙烷磺酸鈉等的礬基(鈉鹽等)之乙烯基均聚合物，經

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(56)

聚合或共聚合成之熱可塑性聚合物、烷基苯磺酸鈉、各種高級醇之硫酸酯(鈉鹽)等的界面活性劑。而且這些磺化合物與硫酸酯類，由於其熱可塑性不高，當上述之非離子界面活性劑與聚乙二醇等之聚醚混合時，大都可產生良好之熔融流動性。由於磺化合物特別地具有優好之耐熱性，因此具有最高的實用性。

親和性化合物之第 3 群組為具有羧基(特別是鹼金屬鹽或銨鹽)之有機化合物、各種有機羧酸、多價羧酸等、醇酸、甲基丙烯酸、馬來酸、富馬酸等帶有羧基之乙烯基均聚合物之聚合物，以及共聚物。熱可塑性低時，如上述之非離子界面活性劑與聚乙二醇混合，大都可得到良好的熔融流動性。

親和性化合物之第 4 群組為帶有磷酸之物質(特別是鹼金屬與銨類)磷酸之單酯、雙酯等鈉鹽與鉀鹽，這些物質如上所述聚乙二醇與非離子界面活性劑混合，大都可得到良好的熔融流動性。

親和性化合物之第 5 群組為帶有胺基且(或)鹽胺基之物質，其中 4 級銨鹽之親水性特別高。這些胺基與鹽胺基之物質，例如烷基胺類、多價胺類、胺類與羧酸反應得到之鹽胺類、藉由丙烯鹽胺基鹽胺之共聚合得到具有鹽胺基之聚合物、聚乙烯亞胺、聚乙烯吡咯烷、胺類與環氧化乙烯等進行附加反應得到帶有胺基之聚醚類等。

組合物(B3)中之親水性化合物之含有率為 1~50 重量%的範圍，大部分為 3~30 重量%，特別是 3~30 重量%之範圍

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(57)

較佳。

組合物(B3)之主成分(50 重量%以上)為脂肪族聚酯，使之在鹼性下易加水分解。為了達到此目的，結晶性低之物質例如熔融時之吸熱量為 3J/g 以下，特別是 20J/g 以下之物質較佳，也可以使用非晶性物質。此外，構成組合物(B3)之脂肪族聚酯，熔點為 120℃ 以下，特別是 100℃ 以下之脂肪族聚酯，重量%佔 10 重量%以上，較佳為佔 20 重量%以上來進行共聚合且(或)混合者較佳，而熔點 120℃ 以下，特別是 100℃ 以下之脂肪族聚酯特別地佳。同樣地該脂肪族聚酯之玻璃轉移點為 30℃ 以下，而且特別是 0℃ 以下更佳。熔點與玻璃轉移點低之脂肪族聚酯，其在 100℃ 以下的鹼性水溶液中，分解速度相當大。

組合物(B3)之脂肪族聚酯之分子量並沒有特別地限定，組合物(B3)為了與聚合物(A3)進行熔融複合紡絲，所以其熔融粘度與聚合物(A3)大約相等且近似，整個組合物之平均分子量與聚合物(A3)非常接近。亦即組合物(B3)之平均分子量為 5 萬以上，特別是 7 萬~30 萬較佳，最佳為 8~20 萬的範圍。

組合物(B3)乃由脂肪族聚酯與親水性化合物混合而得到。混合的方法並沒有特別地限定，例如將兩者之顆粒依照所定之比率混合，經螺旋擠壓機與 2 軸擠壓混煉機，或其他的混煉機等進行熔融混合也可以。同樣地，也可以分別將經過熔融的兩者以機械攪拌裝置混合，或以靜止混合器也可以。在靜止混合器中，藉由水流的引導裝置，將水

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(58)

流重覆地分開與合併，若與機械攪拌裝置併用也可以。此外脂肪族聚酯之聚合並沒有障礙，也可以聚合步驟進行混合。組合物(B3)以加工步驟完全分解除去，大部分都沒有殘留最終製品。因此大都沒有產生著色與染色堅固度等問題。但是加水分解的生成物，例如以活性污泥法使之完全分解者較佳。上述之親水性化合物以選擇本質上具生分解性者較容易。

對於複合纖維(Ⅲ)之截面而言，組合物(B3)將聚合物(A3)至少分離成2部分(以下稱為層)，且兩成分皆必須佔纖維表面的一部分。該複合纖維(Ⅲ)中，由組合物(B3)被分解除去後，此複合構造可分割成複數個，形成纖度小且特殊截面之纖維。單纖維內之聚合物(A3)之層數較多，因此可得到細且比表面積大之纖維。分割數在2個以上，較廣泛使用之範圍為3~50。分割數在3~10程度的物質，較合適地為衣服、上衣、女性內衣等，分割在4~30範圍者為超極細纖維，較合適如超高密度編織物、不織布、人工仿麂皮(suede)、人工皮革、濾紙、高性能擦拭用布等。

複合纖維(Ⅲ)之截面、纖度、製法與複合纖維(Ⅱb)之情況相同。複合纖維(Ⅲ)，如圖3A~3K所表示為各種不同之截面構造，圖3J與3K表示蕊鞘構造與海島構造。

聚合物(A3)與組合物(B3)之複合比(截面積比)複合纖維，並沒有特別地限定，可依照目的作任意地選擇。大部分該複合比為 $20/1 \sim 1/2$ 之範圍，較佳為 $10/1 \sim 1/1$ 。亦即大部分合適的狀況下為聚合物(A3)較組合物(B3)之比率大，

## 五、發明說明(59)

因此以鹼加水分解重量損失小者較合適。

本發明之複合纖維(Ⅲ)，可以因使用的目的而改變成任意形態，例如連續長纖維、單長纖維、複合纖維、切斷人造纖維等。

複合纖維(Ⅲ)中，由於成分(A3)、(B3)間之相互接著性弱，因此如複合纖維(Ⅱb)中含有有機矽烷氧較佳。

用於分離之鹼處理，可使用氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉與其他的鹼性化合物水溶液，於常溫或加熱下進行。鹼性化合物之種類、濃度、pH、處理時間等可任意進行，pH大都為7.5以上，較佳為8以上，特別是9以上更佳。但是pH過高時，聚合物(A3)將會被分解，因此選擇不分解且不損害聚合物(A3)之條件為佳。

另一方面，分離性與剝離性弱時，必須以加熱與膨潤的方法，需要時也可以施以假捻、揉搓、拍打等機械方法。亦即以鹼處理分割時，可採用其他化學方法與機械方法來分割。藉由機械方法等剝離法，將組合物(B3)經鹼加水分解而完全除去，與分割法相比較之下，具有重量損失減少之優點。一般而言，纖維製造中與編織物等加工中，一方面抑制剝離與分割，且製成編織物後，例如以染色加工步驟進行完全的剝離、分割較佳。極細纖維、超極細纖維容易在製造與加工步驟中因摩擦等斷裂，容易產生麻煩。

利用低熔點脂肪族聚酯之高收縮性與高熔點脂肪族聚酯的形狀保持性，以低熔點脂肪族聚酯作為蕊，高熔點脂肪族聚酯作為鞘，接合成複合纖維，該複合纖維可發揮優

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(60)

良的高收縮性，而且與其他自然分解性纖維混合時，則可得到具有良好之膨鬆性、柔軟性、及觸感等特性之自然分解性纖維製品。此外本發明提供一種以熔點  $140^{\circ}\text{C}$  以上之結晶性脂肪族聚酯聚合物(A4)作為鞘，而且利用含有比該聚合物(A4)熔點低  $20^{\circ}\text{C}$  以上之脂肪族聚酯聚合物(B4)10重量%以上之聚合物(C)為蕊，蕊鞘型的複合纖維(X)以及與其不同之自然分解性纖維(Y)混合成為纖維集合物。

纖維集合物意味絲、人造纖維、棉、絲束、網狀物、編物、織物、不織物及其他類似的構造物。

適合鞘者為熔點  $140^{\circ}\text{C}$  以上之結晶性脂肪族聚酯(A4)，其例子為聚 L-乳酸(熔點  $175^{\circ}\text{C}$ )、聚 D-乳酸(熔點同  $175^{\circ}\text{C}$ )、聚 3-羥基丁酸酯(熔點  $180^{\circ}\text{C}$ )、聚羧乙酸(熔點  $230^{\circ}\text{C}$ )等均聚物，以及以這些物質為主成分(50 重量%以上，特別是 70 重量%以上者)，與其他少量(50 重量%以下，特別是 30 重量%以下)共聚合且(或)混合成之物質，為熔點  $140^{\circ}\text{C}$  以上的物質。其他成分例如乙二醇、辛二醇等之脂肪族二醇類與琥珀酸、癸烷二羧酸等脂肪族二羧酸之聚酯或聚己內酯等如上述之脂肪族聚酯及其原料、芳香族聚酯、聚醚、聚碳酸酯、聚胺、聚尿素、聚胺基甲酸乙酯、聚有機矽氧烷等。

具有耐熱性成分之聚合物(A4)之熔點必須在  $140^{\circ}\text{C}$  以上，較佳為  $150^{\circ}\text{C}$  以上，更佳為  $160^{\circ}\text{C}$  以上。此外熔融時的吸熱量為  $20\text{J/g}$  以上，較佳為  $20\sim 55\text{J/g}$ 。可使用脂肪族聚酯之均聚合物作為聚合物(A4)，以高耐熱收縮性及改善



## 五、發明說明(61)

染色性其他為目的，適度地混合其他成分或共聚合之物質者為佳。聚合物(A4)之分子量並沒有特別地限定，以實用性觀點而言，為5萬以上，甚至8~30萬內，特別是10~25萬較佳。

另一方面，蕊乃由含有10重量%之比聚合物(A4)熔點低20℃以上之脂肪族聚酯聚合物(B4)的脂肪族聚酯聚合物(C)所構成。亦即為低熔點脂肪族聚酯(B4)100%，或是由含有10重量%以上之聚合物混合物或嵌段共聚合物且(或)無規共聚合物所形成。

如上述，使用蕊與鞘之聚合物可以為均聚合物、複數個聚合物之混合物，及複數個聚合物之嵌段且(或)無規共聚合物之任一種。例如聚L-乳酸/聚己二酸丁二酯之90/10(重量比)之混合物、嵌段共聚合物，及這些聚合物之製造原料之無規共聚合物中，每一個皆含有低熔點成分之聚己二酸丁二酯10重量%，可作為蕊用之聚合物(C)使用。

上述複合纖維(X)之最大特徵是鞘由高熔點之耐熱性成分所構成，而蕊為含有低熔點成分之高收縮成分。例如，低熔點脂肪族聚酯成分軟化或熔融時，以不會使高熔點脂肪族聚酯(鞘成分A)軟化或熔融之溫度加熱，所得到之複合纖維全體具有強收縮性，而且保持不軟化與熔融之形狀。以低熔點脂肪族聚酯成分(B4)佔蕊100%或作為蕊之主成分時，或與低熔點脂肪族聚酯成分(B4)進行嵌段共聚合與混合之情況(熔點很明瞭)下，效果皆相當顯著。將少量的低熔點成分(B4)經嵌段共聚合成聚合物(C)時，雖不清楚

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(62)

低熔點成分之熔點，可確定收縮率增大之效果已充分表現。各種情況下，蕊(C)之複合比率較大，蕊(C)中之低熔點成分(B4)之量很多，使複合纖維(X)之熱收縮性強。因此經由適當地選擇，可表現出廣範圍之熱收縮溫度與收縮率，適合多種使用目的。

另外一般低熔點脂肪族聚酯在熔融紡絲時，纖維間易於傾自相互地接著(膠著)，因此以熔融紡絲進行有效率的纖維製造大都相當困難，而複合纖維(X)中即使使用低熔點成分，因有高熔點聚合物的鞘作為保護之關係，因此進行熔融紡絲相當容易。進一步，一般低熔點成分對鹼性水溶液相當敏感，輕易地且極快速地被分解，而在複合纖維(X)中即使使用低熔點成分，由於有相較之下分解速度較慢之高熔點成分之鞘作為保護，使得鹼分解速度變得較慢，而有鹼減量加工的優點產生。這個優點，與其他纖維混用時，形成編織物等之後，經鹼減量加工，可將纖維表面之聚合物除去5~30%，賦與製品良好柔軟性之特殊效果。對於鹼減量加工，蕊與鞘同心，即指橫截面兩者的重心大約相同，或是鞘之厚度一定。

適合作為低熔點成分(B4)聚酯之第1群組，是以熔點120℃以下之低熔點脂肪族聚酯為主成分，其具體例子為聚己內酯(熔點約59℃)、丙酸內酯(熔點95℃)等之脂肪族聚內酯之外，還有乙二醇、丙二醇、丁二醇、己二醇、辛二醇、二乙二醇、三乙二醇等脂肪族乙二醇類之一種以上，以及琥珀酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、辛烷二羧酸、癸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

### 五、發明說明(63)

烷二羧酸等脂肪族二羧酸 1 種以上所組成之熔點  $120^{\circ}\text{C}$  以下的脂肪族聚酯，例如聚琥珀酸乙二酯(熔點約  $102^{\circ}\text{C}$ )、聚己二酸乙二酯(熔點約  $49^{\circ}\text{C}$ )、聚辛二酸乙二酯(熔點  $65^{\circ}\text{C}$ )、聚壬二酸乙二酯(熔點  $52^{\circ}\text{C}$ )、聚癸二酸乙二酯(熔點  $75^{\circ}\text{C}$ )、聚琥珀酸丁二酯(熔點  $116^{\circ}\text{C}$ )、聚己二酸丁二酯(熔點  $72^{\circ}\text{C}$ )、聚癸二酸丁二酯(熔點  $66^{\circ}\text{C}$ )、聚癸二酸己二酯(熔點  $74^{\circ}\text{C}$ )之其他均聚物，以及以這些成分作為主成分之嵌段或無規聚合物；以及以這些低熔點脂肪族聚酯為主成分(50 重量%以上)，與其他成分例如高熔點聚酯與芳香族聚酯佔 50 重量%以下，經混合或共聚合成之物質。

適合低熔點成分(B4)聚酯之第 2 群組，是以熔點  $140^{\circ}\text{C}$  以上之高熔點脂肪族聚酯為主成分，與其他成分共聚合且(或)混合，使熔點或結晶性充分降低(例如  $20^{\circ}\text{C}$  以上)之物質。例如在聚 L-乳酸中，以 D-乳酸 3 莫耳%以上，特別是 4 莫耳%以上進行無規共聚合，而可輕易得到比聚 L-乳酸(均聚合物)之熔點低  $20^{\circ}\text{C}$  以上之共聚合物。光學異構物之共聚合中，如乳酸/羥乙酸、乳酸/酪酸、酪酸/吉草酸等不同種之羥基羧酸與己內酯、丁內酯等脂肪族內酯組合成之共聚合物等。

如上所述高熔點脂肪族聚酯，與脂肪族二羧酸和脂肪族乙二醇構成低熔點脂肪族聚酯之組合，例如以嵌段共聚合物中低熔點脂肪族聚酯含有量佔 10 重量%以上者，作為複合纖維(X)之蕊成分(C)較佳。例如聚 L-乳酸/聚己二酸丁二酯之 70/30 之嵌段共聚合物，其中含低熔點成分 30 重量

## 五、發明說明(64)

%, 作為複合纖維(X)之蕊成分(C)較佳。共聚合之方式中, 以無規共聚合時, 熔點與結晶性之效果降低, 以嵌段共聚合時, 則沒有損害結晶性與耐熱性, 對於導入低熔點成分相當有用。同樣地可將聚乳酸等之高熔點脂肪族聚酯或原料, 與芳香族聚酯原料共聚合, 或配合其他少量的成分進行混合也可以。

蕊成分聚合物(C)中之低熔點脂肪族聚酯成分(B4)之含有率高時, 則複合纖維(X)之熱收縮性高。低熔點脂肪族聚酯成分(B4)之含有率為 10 重量%以上, 較佳為 20 重量%以上, 更佳為 25~100 重量%。而且為了改善收縮性與回復性, 蕊與(或)鞘聚合物中可以含有少量的(在可進行熔融聚合或熔融紡絲之範圍)分歧構造或架橋構造。為此, 以帶有 3 個以上官能基之聚酯原料, 例如可使用少量的(例如 5 莫耳%以下, 特別是 3 莫耳%以下)偏苯三酸、丙三醇等其他物質。此外, 蕊成分聚合物(C)中, 例如含有 5~70 重量%, 特別是 10~60 重量%之鞘成分(A4)及與其相同或類似之高熔點成分, 為了使蕊與鞘之接著性高, 大都賦與適度之熱固定性之後, 並藉由加熱引起收縮的效果。低熔點成分(B4)之熔點, 必須比鞘成分(A4)的熔點低 20 °C 以上, 兩者的熔點差較好在 30 °C 以上, 更佳在 40~120 °C 範圍。例如鞘成分(A4)之熔點為 175 °C, 低熔點成分(B4)的熔點為 100 °C 前後時, 在 90~130 °C 之濕熱或乾熱下可得到充分的收縮率。而且複合纖維的製造步驟中, 將蕊成分(C)聚合物經延伸產生分子配合被一時固定(熱固定)其後經過加熱收縮步

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(65)

驟，使之解放並收縮。亦即蕊成分具為有結晶性，或含玻璃轉移點在常溫以上之成分較佳。一般而言，由彈性回復性之觀點而言，含有玻璃轉移溫度低(常溫以下)成分，且低結晶性之物質，亦即熔融吸熱量為 5~40J/g，特別是 10~30J/g 之程度，大多可作為蕊成分(C)。此外，上述低熔點脂肪族聚酯之玻璃轉移點多在常溫以下，且大部分在 0℃ 以下，聚乳酸之玻璃轉移點則在 58℃ 算是相當高。因此熔點在 40℃~120℃，特別是 60℃~120℃ 之脂肪族聚酯來作為均聚合物之蕊成分(C)最好，或者與少量之其他(高熔點等)成分混合且(或)(無規且/或嵌段)共聚合成之物質。

蕊成分(C)之分子量並特別地限定，在 5 萬以上，較佳為 8~30 萬之範圍，最廣泛使用的範圍為 10~25 萬。

聚合物(A4)與(C)是以脂肪族聚酯為主成分，以其他成分作為次要成分(50 重量%以下，特別是 30 重量%以下)，例如也可以含有芳香族成分、聚醚成分、聚碳酸酯成分、聚胺基甲酸乙酯成分、聚醯胺成分、聚有機矽氧烷成分。

如上述以普通的方法來製造複合纖維(X)。複合比率(截面積比)並沒有特別地限定，鞘/蕊比率通常為 5/95~80/20，較佳為 10/90~70/30，特別佳為 15/85~60/40。當鞘之比率佔極小之比率如 2~10% 時，鞘變成相當薄，收縮性非常強，蕊強烈收縮後與鞘呈現似蛇腹之凹凸形狀，而且具有獨特柔軟(摩擦係數低)的觸感，對特殊的編物與織物等相當有用。

複合纖維(X)收縮率，藉由所使用聚合物之複合比率、

## 五、發明說明(66)

配向度(延伸倍率)與熱收縮性可廣泛且自由作改變。為了得到高收縮性，可使用較低的溫度來進行延伸後之熱處理。複合纖維(X)在無荷重下，於 100 °C 的水中處理 10 分鐘之收縮率為 15% 以上，較佳為 20% 上，特別是 25~70% 的程度較佳。

複合纖維(X)可使用連續長纖維、連續單長纖維、切斷人造纖維等任意形態，其他纖維經合適、各種方式混合成絲、編物、織物、不織布、濾紙、紙、薄膜等之複合物，其他類似的纖維集合物，或纖維構造物。

相互混合之纖維除了具有自然分解性之外，並沒有特別地限定，熱收縮性低之物質例如在 100 °C 水中之熱收縮性未滿 15%，特別是 12% 下之物質較佳，10% 以下的物質(含有加熱可進行延伸之物質)最佳。天然纖維中使用棉、麻、羊毛、絹等較佳，人造纖維中以再生纖維素與脂肪族聚酯纖維較佳。例如，以聚乳酸為主成分之聚酯作為鞘(聚合物(A4))，及熔點 100 °C 之低熔點脂肪族聚酯佔聚乳酸之 20~80 重量%程度，經嵌段共聚合成之聚合物作為蕊製成複合纖維(X)，以及聚乳酸為主成分之聚酯纖維(Y)之混合物，為特別好的例子。混合的方法與構造並沒有特別地限定，本發明之較佳實施例為長纖維/長纖維、長纖維/切斷纖維、切斷纖維/切斷纖維之組合代表例，紡絲混織、延伸混織、合絲、合捻絲、假捻混織、混合纖維網、包蕊絲，及使用這些之混合織物、混合編物、混合不織布等。複合纖維(X)之熱收縮率與相互混合纖維(Y)之收縮率相差很

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(67)

大，收縮率差為 5~70%程度，特別是 10~50%較佳，最廣泛使用之範圍為 15~40%。

如上所述複合纖維(X)與其他纖維(Y)混合成纖維構造物，當進行鹼減量加工時，複合纖維(X)之鞘成分聚合物之耐鹼性與相互混合纖維(Y)大約相等(1/2~2/1)。鹼減量率通常為 5~30%，特別是 10~25%之程度，當事先預定鹼減量時，鞘之複合比率為 10%以上，較佳為 20%，更佳為 30~50%。

複合纖維(X)收縮後，藉由加熱方式使纖維集合物具有膨鬆性與柔軟性，因此應用乾熱、濕熱、紅外線等其他方法。藉著加熱溫度、昇溫速度、加熱時間、緊張的程度(張力等)的改變，可調節、控制收縮的情形。因加熱收縮而成為長纖維、絲束、切斷纖維、綿、絲、編物、織物、不織布、纖維網或其他任意形態。大部分的情況下，將絲、絲束、綿、纖維網、編物、織物、不織布等置於無緊張或低緊張情況下加熱，使之收縮，兩纖維之長度則產生 3%以上，特別是 5%以上，大部分 7~50%程度之差別，而且可表現膨鬆性與柔軟性。在布當中，精練、染色等之最終加工步驟之前，或最終加工步驟中大多經過收縮處理。

圖 5A~5C 表示本發明使用之複合纖維(X)橫截面之例子。圖中 13 表示鞘，14 表示蕊。圖 5A 表示同心圓型芯鞘複合纖維，圖 5B 為非圓形(三角形)同心型芯鞘複合纖維，圖 5C 為中空同心圓型芯鞘複合纖維。在圖 5C 中 15 為中空部，可置換與鞘相同之聚合物，也可置換第 3 種聚合物。

## 五、發明說明(68)

同心型為鞘與蕊之各個重心(實質上)大約一致，因此較易進行複合紡絲。除了圖 5A~5C 以外，例如圓形纖維也可以與非圓形蕊組合，非圓形纖維與圓形蕊組合，將複數個蕊同心配置等各種同心的蕊鞘型皆可適用於本發明。以偏心方式配置蕊與鞘之構造，也可適用本發明，對於鹼減量加工與複合紡絲之容易性而言，以同心型較佳。此外，鞘佔纖維之全部表面積，閱蕊不可以露出表面。

圖 6A~6C 表示為本發明之實施例樣態，為複合纖維(X)與其他纖維(Y)混合成複合絲的橫截面圖，圖中 16 表示複合纖維(X)，17 為其他纖維(Y)，18 為其他纖維。圖 6A 為圓形截面之複合纖維(X)9 本與其他圓形截面纖維(Y)9 本，均勻地混合成之複合絲，圖 6B 是以圓形截面之複合纖維(X)為中心部，將其他非圓形截面纖維(Y)配置在周邊之芯鞘型複合絲，圖 6C 為圓形截面之複合纖維(X)與 2 種非圓形截面纖維(Y)配置並列混合而成之複合絲。

複合纖維(X)與其他纖維(Y)之混合比並沒有特別地限定，可按照目的進行調整，通常選擇 5/95~95/5(重量比)，進一步 10/90~90/10 較佳，特別是 20/80~80/20。

複合纖維(X)與其他纖維(Y)之截面形狀並沒有特別地限定，圓形、非圓形、多角形狀、多葉形、中空形等皆可以。複合纖維(X)與其他纖維(Y)之纖度可依目的作任意地選擇，通常用於衣料者，單絲纖度為 0.1~50 旦尼爾(d)之範圍，特別是 0.5~30d 的範圍較佳，較廣泛使用之範圍為 1~20d。用於不織布、皮革、資材用等細或粗者皆可使用。



## 五、發明說明(69)

當然必要時可以對複合纖維(X)施以假捻或壓流法等，也可以進行機械式卷縮。在這些卷縮步驟之加熱當中，使纖維不產生膠著較佳。由此觀點，本發明之複合纖維(X)因以高熔點的鞘作保護，所以難以使纖維產生膠著。

構成本發明複合絲之各種纖維與複合纖維中，可配合各種顏料、染料、著色劑、防水劑、吸水劑、難燃劑、安定劑、氧化防止劑、紫外線吸收劑、金屬粒子、無機化合物粒子、結晶核劑、潤滑劑、可塑劑、抗菌劑、香料及其他添加劑。

本發明之複合絲與複合纖維中，可單獨或與其他纖維混用，來製造絲、細繩、繩、編物、織物、不織布、紙、複合材料之其他構造物。混用其他纖維時，可以利用綿、羊毛、絹等之天然有機纖維、脂肪族聚酯纖維等之自然分解性纖維混合使用，因而可得到完全地自然分解性的製品。

本發明之纖維具有自然分解性，一點也不會污染環境並且提供具有良好之柔軟性、膨鬆性、彈力性、耐熱性、伸縮性等之特性的編物、織物、不織布等的製品，並且適合各種衣料、工業資材、產業資材、家庭用品等的利用。本發明之纖維，可輕易經由熔融紡絲，且製造能率高、成本低，再者，自發卷縮性纖維中，由於容易發現其強卷縮性，因此具有操作簡單、應用範圍相當廣之好處，而且自己接著性纖維，在廣泛溫度內，可以所希望之強度進行接著，使用上相當簡單，且應用範圍非常廣，並且所得到之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(70)

接製品具有耐熱性高之優點。此外本發明可提供一種分割型纖維，其具有可輕易地被分割之自然分解性，而且為相當柔軟之高性能纖維製品。一般而言，脂肪族聚酯纖維不只在自然環境下分解，而且燃燒時之發熱量比合成纖維少，因此容易燒卻。聚乳酸乃由農產物所得到之原料乳酸，經發酵所產生，與自然物質循環系組合，不會使空氣中之二氧化碳增加，因此以聚乳酸為主成分之脂肪族聚酯，就環境保護之觀點來看是最好的。

其次，對於本發明之實施例中的說明，本發明並不是以限定這些實施例中。亦即以下實施例中之%、部並沒有特別地預先限定其重量基準。

本發明之脂肪族聚酯之分子量，以試料氯仿 0.1% 溶液之 GPC 進行分析，分子量 1000 以下之成分除去後高分子成分之平均分子量。

複合纖維(X)之卷縮伸張率，取試料長纖維約 1000(950~1050)旦尼爾，長度 50cm 之絲束，於無荷重之沸騰水中處理 10 分鐘後，經離心脫水，置於 23℃、濕度 65% 之室內 24 小時以上，經自然乾燥後，測得加上荷重 0.5g 經 1 分鐘後長度為 L1，加上荷重 500g 經 1 分鐘後長度為 L2，並以  $[(L2-L1)/L1] \times 100(\%)$  之式子計算。

纖維之熱收縮率試料長纖維約 1000 旦尼爾，長約 50cm 之絲束，無荷重下 100℃ 之溫水中處理 10 分鐘，置於 22℃、濕度 65% 之室內 24 小時經自然乾燥後長度為 L4，熱處理前之長度為 L3，以  $[(L3-L4)/L3] \times 100(\%)$  之式子

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

## 五、發明說明(71)

計算。纖維長度是以每 1 旦尼爾荷重 10mg，經 1 分鐘後進行測定。

### 實施例 1

將分子量 8000 且兩端為羥基之聚乙二醇(PEG)3 部，L-交酯 98 部，辛酸錫 100ppm，J.R.Geigy 公司的抗氧化劑 IRGANOX1010 之 0.1 份混合在一起，置於氮氣 190℃ 下 12 分鐘，以二軸擠壓機熔融攪拌進行聚合，冷卻切片後，置 140℃ 的氮氣中經 4 小時之處理(固相聚合)，得到聚乳酸與 PEG 的嵌段共聚合物 P1。聚合物 P1 之分子量為 153000，PEG 之含有率約有 3%，熔點為 174℃，充分配向結晶化時之熔融吸熱量為 55J/g。再者，除了使用 L-交酯 95.5 部為交酯類，D-交酯 2.5 部為混合物以外，其他與聚合物 P1 同樣的作法，得到聚合物 P2。聚合物 P2 之分子量為 158000，熔點為 163℃，熔融吸熱量為 27J/g。

聚合物 P1 與聚合物 P2 分別經由 220℃ 的螺旋擠壓機進行熔融，供給複合紡絲噴嘴 2 個的聚合物供給部。兩個聚合物如圖 1A 所示的並列型(複合比 1/1)進行複合，直徑為 0.25mm，藉由 225℃ 的噴絲孔噴出，於空氣中冷卻，一邊塗油一邊以 1500m/分鐘的速度卷取，在 80℃ 下延伸 4.5 倍，得到 70 旦尼爾/24 單纖維之延伸絲 F1。延伸絲 F1 強度為 4.6g/d，伸度 29%，卷縮發現後的卷縮伸張率為 226% 相當好。

為了作比較，除了不使用 PEG，其他與製造聚合物 1 之相同方法來製造聚乳酸單聚合物 3。聚乳酸單聚合物 3

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(72)

的分子量為 162000，熔點 175℃，熔融吸熱是為 55J/g。再者，與聚合物 1 之作法相同，但是 PEG6 部，L-丙內酯 95 部，來製造聚合物 4。聚合物 4 的分子量為 155000，含有共聚成分 PEG 約 6%，熔點 173℃，熔融吸熱量為 55J/g。使用聚合物 3 與聚合物 4，得到與以下延伸絲 F1 相同延伸絲 F2(比較例)。延伸絲 F2 的強度為 4.8g/d，伸度 31%，為卷縮性相當弱的物質。

### 實施例 2

除了使用分子量 127000，終端為羥基之聚琥珀酸丁二酯 30 部來代替 PEG 以外，其他與實施例 1 製造聚合物 1 之作法相同，而得到聚合物 P5。聚合物 P5 的分子量為 129000，熔點 162℃，熔融吸熱是為 35J/g。

與聚合物 P1 之相同作法，但是以使用分子量 127000，終端為羥基之聚琥珀酸丁二酯 10 部來代替 PEG，L-丙內酯 88.5 部代替 L-丙內酯，D-丙內酯 2.52 部，而得到聚合物 P6。聚合物 P6 的分子量為 134000，熔點 151℃，熔融吸熱是為 26J/g。

與實施例 1 之延伸絲 F1 相同之作法，但是使用聚合物 P1 與聚合物 P5 來製造延伸絲 F3。延伸絲 F3 強度為 4.7g/d，伸度 28%，卷縮伸張率為 223%，卷縮率良好。

與實施例 1 之延伸絲 F1 相同之作法，但是使用聚合物 P1 與聚合物 P6 來製造延伸絲 F4。延伸絲 F4 強度為 4.6g/d，伸度 29%，卷縮伸張率為 236%，卷縮率良好。

### 實施例 3

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(73)

與實施例 1 之相同作法，製造聚乳酸與 PEG 之嵌段共聚合物 P1。聚合物 P1 經由 230℃ 的螺旋擠壓機進行熔融，藉由 225℃、直徑為 0.25mm 的噴絲孔噴出，於空氣中冷卻，一邊塗油一邊以 1500m/分鐘的速度卷取，在 80℃ 下延伸 4.5 倍，在緊張 110℃ 之熱處理得到 40 旦尼爾/12 單纖維之延伸絲 A1。延伸絲 A1 強度為 4.5g/d，伸度 29%，沸騰水中之收縮率為 12%。

進一步，與實施例 1 之相同作法，製造聚合物 P2。聚合物 P2 經由 220℃ 的螺旋擠壓機進行熔融，藉由 225℃、直徑為 0.2mm 的噴絲孔噴出，於空氣中冷卻，一邊塗油一邊以 1500m/分鐘的速度卷取，在 80℃ 下延伸 4.5 倍，沒有經熱處理得到 60 旦尼爾/12 單纖維之延伸絲 B1。延伸絲 B1 強度為 4.4g/d，伸度 33%，在沸騰水中之收縮率為 27%。

使用延伸絲 A1 與延伸絲 B1 各一本，經由進紗孔混合，絲切面內兩種絲均一地混合，得到混織絲 MY1。混織絲 MY1 是以 600 回/m 捻成經系，以 30T/m 捻成緯系，作成 2/1 的綾織物，精練後的弛緩狀態以 120℃ 乾熱進行 15 分鐘之熱處理，接著置於 80℃ 之苛性鈉 0.5% 水溶液 10 分鐘(減量加工)。洗淨後，加入 0.2% 之柔軟加工劑，於 135℃ 下處理，得到織物 MF1。

為了作比較，與實施例 1 之相同作法，製造熔點 175℃，熔融吸熱量為 55 J/g 之聚乳酸單聚合物 P3 與熔點 174℃，熔融吸熱量為 55 J/g 之聚乳酸/PEG 嵌段共聚合物 P4。使用聚合物 P3，與延伸絲 A1 相同之作法，得到 40

## 五、發明說明(74)

旦尼爾/12單纖維之延伸絲 A2。延伸絲 A2 強度為 4.6g/d，伸度 30%，在沸騰水中之收縮率為 12%。使用聚合物 P4，與延伸絲 A1 相同之作法，得到 60 旦尼爾/12 單纖維之延伸絲 B2。延伸絲 B2 強度為 4.5g/d，伸度 29%，在沸騰水中之收縮率為 15%。延伸絲 A2 與延伸絲 B2 各 1 本，經由噴氣嘴均一地混織，得到混織絲 MY2。除了使用混織絲 MY2，鹼性減量加工苛性鈉 0.6%，處理 30 分鐘之外，其他與織物 MF1 之作法相同，而得到織物 MF2。織物 MF1 與織物 MF2 之特性如表 1 所示。

表 1

織物	柔軟物	膨鬆性	觸感	備註
MF1	良好	良好	良好	本發明
MF2	稍微不良	稍微不良	稍微不良	比較實施例

### 實施例 4

與實施例 2 相同之作法，製造聚乳酸與聚琥珀酸丁二酯之嵌段共聚合物 P5 與聚合物 P6。

使用聚合物 P5，以紡絲拉伸形成方式進行連續的紡絲與延伸，紡絲速度為 4000m/分，延伸溫度為 80℃，延伸倍率為 1.6 倍，除了無熱處理之外與實施例 3 之延伸絲 B1 相同作法，而得到延伸絲 B3。延伸絲 B3 強度為 4.7g/d，伸度 33%，在沸騰水中之收縮率為 38%。

使用實施例 3 的聚合物 P1，除了以 120℃ 之熱處理延伸，其他作法與延伸絲 B3 相同，得到延伸絲 A3。延伸絲 A3 強度為 4.9g/d，伸度 29%，在沸騰水中之收縮率為 13%。

## 五、發明說明(75)

使用聚合物 P6，與延伸絲 B3 之作法相同，得到延伸絲 B4。延伸絲 B4 之強度為 4.6g/d，伸度 29%，在沸騰水中之收縮率為 35%。

將延伸絲 A3 與延伸絲 B3 經進紗孔進行混織，與實施例 3 之織物 MF1 相同之作法得到織物 MF3。織物 MF3 之柔軟性、膨鬆性、觸感都相當好。同樣地，由延伸絲 B4 與延伸絲 A3 之混織絲所得到之織物 MF4，其柔軟性、膨鬆性、觸感也都相當好。

### 實施例 5

將分子量 8000 且兩端為羥基之聚乙二醇(PEG)3 份，L-交酯 98 份，辛酸錫 100ppm，J.R.Geigy 公司的抗氧化劑 IRGANOX1010 之 0.1 份混合在一起，置於氮氣 188℃ 下 12 分鐘，以二軸擠壓機熔融攪拌進行聚合，冷卻切片後，置 140℃ 的氮氣中經 4 小時之處理(固相聚合)，聚乳酸與 PEG 經嵌段共聚合後，得到聚合物 P1。聚合物 P1 之分子量為 15.5 萬，PEG 之含有率約有 3%，熔點為 175℃，充分配向結晶化時之熔融吸熱量為 55J/g。

聚合物 P1 經由 230℃ 的螺旋擠壓機進行熔融，藉由 225℃，直徑為 0.25mm 的噴絲孔噴出，於空氣中冷卻，一邊塗油一邊以 1500m/分鐘的速度卷取，在 80℃ 下延伸 4.5 倍，緊張下於 110℃ 下處理得到 40 旦尼爾/12 單纖維之延伸絲 A1。延伸絲 A1 強度為 4.5g/d，伸度 29%，在沸騰水中之收縮率為 12%。

聚琥珀酸丁二酯(PBS)與聚己二酸丁二酯(PBA) 4/1(莫

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(76)

耳比)比例之無規共聚合物，其分子量為 12.5 萬、熔點為 92℃，熔融吸熱量為 57J/g 之物質 30 部，與 L-交酯 71 部、上述之 IRGANOX0.1 部、辛酸錫 100ppm 混合，以下作法與聚合物 P1 作法相同，得到嵌段共聚合物 BP1。BP1 的分子量為 14.7 萬，熔點主要為 166℃與 85℃兩個，其吸熱量為 32J/g 與 12J/g，經推定其所對應分別為多 L-乳酸片段(嵌段)與 PBS/PBA 共聚合物片段的結晶。

共聚合物 BP1 經由 220℃的螺旋擠壓機進行熔融，藉由 225℃，直徑為 0.2mm 的噴絲孔噴出，於空氣中冷卻，一邊塗油一邊以 1500m/分鐘的速度卷取，在 80℃下延伸 4.5 倍，沒有經過熱處理，得到 40 旦尼爾/12 單纖維之延伸絲 B5。延伸絲 B5 強度為 4.3g/d，伸度 35%，在沸騰水中之收縮率為 36%。

使用延伸絲 A1 與延伸絲 B5 各一本，經由進紗孔混合，絲切面內兩種絲均一地混合，得到混織絲 MY3。混織絲 MY3 是以 600 回/m 捻成經系，以捻數 30 回/m 捻成緯系，作成 2/1 的綾織物，精練後的弛緩狀態下以含有精練劑之 98℃的水中進行 15 分鐘之處理，接著置於 60℃之苛性鈉 2.5%水溶液 10 分鐘(減量加工)。洗淨後，加入 0.2%之柔軟加工劑，於 120℃緊張下熱處理，得到織物 MF5。

為了作比較，使用 2 本延伸絲 A1 進行合捻，以下與 MF5 之相同作法，得到織物 MF6。織物 MF5 與織物 MF6 之特性如表 2 所示。



## 五、發明說明(77)

表 2

織物	柔軟性	膨鬆性	觸感	備註
MF5	良好	良好	良好	本發明
MF6	稍微不良	稍微不良	不良	比較實施例

## 實施例 6

將實施例 5 之 PBS/PBA 共聚合物之粉末 30 部、共聚合物 BP1(改善親和性用)之粉末 10 部與聚合物 P1 之粉末 70 部混合，經由二軸擠壓機熔融混合，經由 225℃ 之紡紗噴嘴，以下與實施例 5 之延伸絲 B5 相同作法，得到延伸絲 B6。延伸絲 B6 強度為 4.3g/d，伸度 33%，在沸騰水中之收縮率為 33%，熔點與熔融吸熱量為 172℃、31J/g，88℃、17J/g。使用實施例 5 的延伸絲 A1 1 本與延伸絲 B6 各一本，與實施例 5 之混織絲 MY3 相同作法，得到混織絲 MY4。使用混織絲 MY4，作法與實施例 5 之織物 MF5 相同，得到織物 MF7。織物 MF7 之柔軟性、膨鬆性、觸感等，與實施例 5 之 MF5 相同，與實施例 MF6 相比為較佳，被認為有充分之混織效果。

## 實施例 7

將分子量 8000 且兩端為羥基之聚乙二醇(PEG)3 份，聚琥珀酸丁二酯(PBS)，J.R.Geigy 公司的抗氧化劑 IRGANOX1010 之 0.1 份混合在一起，置於氮氣 190℃ 下 12 分鐘，以二軸擠壓機熔融攪拌進行聚合，冷卻切片後，置 140℃ 的氮氣中經 4 小時之處理(固相聚合)，聚乳酸與 PEG 經嵌段共聚合後，得到聚合物 P1。聚合物 P1 之分子量為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明(78)

15.5 萬，PEG 之含有率約有 3%，熔點為 175℃，充分配向結晶化時之熔融吸熱量為 55J/g。

將分子量為 12.5 萬、熔點為 114℃、熔融吸熱量 568J/g 的聚琥珀酸丁二酯(PBS)30 部，與 L-交酯 71 部，前述 IRGANOX0.1 部，辛酸錫 100ppm 混合，以下與聚合物 P1 作法相同，得到嵌段共聚物 BP2。嵌段共聚物 BP2 分子量為 13.7 萬、主要熔點有兩個為 165℃與 103℃、其吸熱量為 28J/g 與 27J/g，推斷其所對應分別為多 L-乳酸片段(嵌段)與 PBS 片段之結晶。

將聚合物 P1 與聚合物 BP2 分別經由 220℃的螺旋擠壓機進行熔融，一邊以齒輪泵計量一邊供給複合紡絲噴嘴。兩個聚合物如圖 1A 所示以並列型複合比 1/1(體積比)進行複合。藉由 225℃直徑為 0.2mm 的噴絲孔噴出，於空氣中冷卻，一邊塗油一邊以 1500m/分鐘的速度卷取，在 70℃下延伸 4.1 倍，得到 150 旦尼爾/48 單纖維之延伸絲 Y1。延伸絲 Y1 強度為 4.1g/旦尼爾，伸度 27%，在 100℃的水中卷縮發現後的卷縮伸張率為 231%相當好。

為了作比較，將聚合物 P1 進行熔融，單獨由 225℃、直徑為 0.2mm 的噴絲孔噴出，以下的作法與延伸絲 Y1 相同，得到延伸絲 R2。以相同之作法，由共聚物 BP2 得到延伸絲 R2。R1 與 R2 之熱收縮率分別為 11.4%與 37.4%。

### 實施例 8

將實施例 7 的 PBS 與聚合物 P1 之粉末以 2/3(重量比)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明(79)

比例混合，經由 220 °C 的螺旋擠壓機進行熔融，通入帶有 30 種成分的 KENOX 型靜止混合器後，供給複合紡絲噴嘴，另外將已熔融之聚合物 P1 如圖 1A 所示，以並列型複合比 1/1(體積比)進行複合。以下的作法與實施例 7 的延伸絲 Y1 相同，得到延伸絲 Y2。延伸絲 Y2 強度為 4.1g/旦尼爾，伸度 27%，在 100 °C 的水中發現時的卷縮伸張率為 202% 相當好。由前述 PBS 與 P1 混合聚合所得延伸絲 R3 之收縮率為 29.6%，以 DSC 分析熔點為 174 °C 與 110 °C，熔融吸熱量為 26.3J/g 與 25.5J/g。

### 實施例 9

與實施例 7 相同之作法，得到多 L-乳酸與 PEG 之嵌段共聚物 P1 及多 L-乳酸與聚琥珀酸丁二酯(PBS)之嵌段共聚物 BP2。

聚合物 P1 與共聚物 BP2 分別經由 220 °C 的螺旋擠壓機進行熔融，一邊以齒輪泵計量一邊供給複合紡絲噴嘴。以聚合物 BP2 為外皮，聚合物 P1 為芯，如圖 4 所示以同心圓型複合比 2/1(體積比)進行複合。藉由 225 °C 直徑為 0.2mm 的噴絲孔噴出，於空氣中冷卻，一邊塗油一邊以 1500m/分鐘的速度卷取，捻合成線作為絲束，並以 70 °C 延伸 3.9 倍得到絲束 T1。單絲纖維為 3 旦尼爾。

聚合物 P1 以 220 °C 熔融，單獨在 225 °C 直徑為 0.2mm 的噴絲孔噴出，以下之步驟與絲束 T1 相同，但是延伸溫度為 80 °C，得到絲束 T2。將絲束 T1 與絲束 T2 以 1/3(重量比)之比例混合，65 °C 下以壓流法進行卷縮，切下 50mm

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(80)

長度，得到混合纖維 BS1。對纖維 BS1 進行梳棉法，得到網眼為 200g/m<sup>2</sup> 之不織布 W1。將 5 枚不織布重疊並加壓，置於 130℃ 的乾燥機中處理 15 分鐘，並進行熱接著得到不織布 SW1。不織布 SW1 的纖維間相互強力接著，為一種合適之墊子材料。另外，不織布 W1 在熱處理溫度為 90~160℃ 之廣泛範圍下，可以自行在高溫下進行強力的接著。

為了作比較，以上述之 PBS 為外皮，以聚合物 P1 為芯來進行複合，以下與絲束 T1 之相同作法作成複合紡絲，由於捲繞的纖維與 PBS 膠著，因此無法重複的捲曲。

### 實施例 10

將實施例 9 的 PBS 與聚合物 P1 之粉末以 2/3(重量比)比例混合，經由 220℃ 的螺旋擠壓機進行熔融，通入帶有 30 種成分的 KENOX 型靜止混合器後，供給複合紡絲噴嘴，除此之外以熔融的聚合物 P1 為芯，上述之聚合物為外皮，並以複合比 1/2(體積比)進行同心芯鞘型複合。以下與實施例 9 之不織布 SW1 之作法相同，經接著而得到不織布 SW2。不織布 SW2 的纖維間相互強力接著，為一種合適之墊子材料。另外上述聚合物之熔點為 173℃ 與 111℃，熔融吸熱量分別為 33J/g 與 21J/g，推斷其大概不會發生藉由相互反應而產生的嵌段共聚合化。長時間的熔融混合(例如 15 分鐘以上，特別是 20 分鐘以上)狀況時，其中一部分或相當多部分經共聚合化，為維持其結晶性，必須以 DSC 確認熔點的分離，對本發明才有用。

### 實施例 11

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(81)

將分子量 8000 且兩端為羥基之聚乙二醇(PEG)3 部，L-交酯 98 部，辛酸錫 100ppm，J.R.Geigy 公司的抗氧化劑 IRGANOX1010 之 0.05 份混合在一起，置於氮氣 188℃ 下 12 分鐘，以二軸擠壓機熔融攪拌進行聚合，由噴嘴擠壓出，冷卻切片後，置 140℃ 的氮氣中經 4 小時之處理(固相聚合)，將含有 0.1% 鹽酸之丙酮洗淨，接著以丙酮沖洗 5 次後，將之乾燥，得到聚乳酸與 PEG 的嵌段共聚物 P1。聚合物 P1 之分子量為 14.8 萬，PEG 成分的含有率約有 3%，熔點為 174℃，充分配向結晶化時之熔融吸熱量為 5J/g，其熔點，結晶性等，大約與聚乳酸單聚合物相同，熔融流動性與延伸性佳，易於進行熔融複合紡絲，延伸絲在沸騰水中之收縮率高的時候有 10~15%。

將莫耳數比例為 4/1 之聚琥珀酸丁二酯(PBS)與聚己二酸丁二酯無規共聚物，兩端為羥基，其分子量為 12.5 萬、熔點為 93℃ 之物質 25 部，與 L-交酯 76 部、辛酸錫 80ppm 進行混合，以下作法與聚合物 P1 之作法相同進行聚合，得到聚乳酸與聚琥珀酸丁二酯/己二酸酯之約 3/1 的嵌段共聚物 BP3。聚合物 BP3 的分子量為 11.7 萬，經由 DSC 測得熔點吸熱頂點有兩個，其熔點與熔融吸熱量分別為 168℃ (36J/g) 與 86℃ (6.5J/g)，推論其所對應分別為聚乳酸片段與聚琥珀酸丁二酯/己二酸酯共聚物片段。此聚合物之熔點代表值為 168℃。由聚合物 BP3 所得之延伸絲，在沸騰水中之收縮率高的時候有 30~70%。

對於 1 莫耳的 L-丙交脂，丙醇 1/50 莫耳，辛酸錫

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(82)

100ppm 混合，以下與聚合物 P1 之相同作法進行聚合，得到末端為羥基且分子量為 6700 之聚乳酸。將 180 °C 熔融之聚乳酸與等莫耳的己二異氰酸脂混合，產生反應，得到末端含有異氰酸基之預聚合物，再與等莫耳片末端具有氫氧基且分子量 5500 的二甲基矽氧烷混合，一邊通過具有 120 個元件之靜止混合器，而且以聚乳酸/聚二甲基矽氧烷=55/45(重量比)反應 30 分鐘，得到嵌段共聚合物 BP4。

一邊送入 220 °C 之熔融聚合物 BP3，一邊將相對於 BP3 之 3% 的 220 °C 熔融聚合物 BP4 混合，在帶有 60 種成分的 KENOX 型靜止混合器混合後，以計量幫浦供給複合紡絲噴嘴。另一方面，將聚合物 P1 經由 220 °C 的螺旋擠壓機進行熔融，以計量幫浦供給複合紡絲噴嘴，如圖 3B 所示聚合物 P1 為成分 7，聚合物 BP3 與聚合物 BP4 的混合物如圖 3B 所示為成分 8，如圖 3B 所示複合比為 4/1(體積比)複合成放射型構造，經由直徑為 0.20mm 的噴絲孔噴出，於空氣中冷卻，一邊塗油一邊以 1500m/分鐘的速度卷取，在 80 °C 下延伸 3.9 倍，緊張下經熱處理得到 75 旦尼爾/25 單纖維之延伸絲 D1。

為了作比較，使用聚合物 P1 與聚合物 BP3(使用含有二甲基矽氧烷之嵌段聚合物 BP4)與延伸絲 D1 之相同作法，得到複合纖維的延伸絲 D2(比較例)。

使用延伸絲 D1 製造丸編物，將其投入沸騰水中煮沸 15 分鐘後取出，經乾燥，並與卷有砂紙之回轉滾筒接觸，得到起毛編物 K1。由本發明纖維所得之編物 K1 之立毛纖

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(83)

維，幾乎被分割，此編物之觸感相當柔軟。同樣地，將比較例中延伸絲 D2 所得之編物，經煮沸、乾燥、起毛所得之起毛編物 K2，其起毛纖維完全不被分割，而編物 K2 之觸感像硬物。

### 實施例 12

如實施例 11 之聚合物 BP3 之製造方法，但是末端之羥基分子量為 12.8 萬，熔點 60 °C 之聚己內脂 25 部，L-丙內脂 76 部，經過反應後，得到聚乳酸/聚己內脂約為 3/1(重量比)之嵌段共聚合物 BP5。聚合物 BP5 為分子量為 10.3 萬，藉由 DSC 測得之熔點與熔融吸熱量為 166 °C (35J/g) 及 52 °C (6.6J/g)，熔點(代表值)為 166 °C，由此所得之延伸絲，在沸騰水中之收縮率高的時候有 30~70%。

與實施例 11 之複合纖維 D1 之作法相同，但聚合物 BP3，使用聚合物 BP5 代替，得到複合纖維 D3。使用複合纖維 D3，且與實施例 11 之作法相同，得到起毛編物 K3。藉由本發明之起毛編物 K3，將立毛分解而變成細小之纖維，其觸感非常柔軟。

### 實施例 13

將分子量 8000 且兩端為羥基之聚乙二醇(PEG)3 部，L-交酯 98 部，辛酸錫 100ppm，J.R.Geigy 公司的抗氧化劑 IRGANOX1010 之 0.1 份混合在一起，置於氮氣 188 °C 下 15 分鐘，以二軸擠壓機熔融攪拌進行聚合，由噴嘴擠壓出再經冷卻切片後，置於 140 °C 的氮氣中經 4 小時之處理(固相聚合)，以含有 0.1% 丙酮之鹽酸沖洗，接著以丙酮沖洗五

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(84)

次後再乾燥，得到聚乳酸與 PEG 之嵌段共聚物 P1。

以聚琥珀酸丁二酯 (PBS) 與聚己二酸丁二酯 (PBA) 4/1 (莫耳比) 比例之無規共聚物，其分子量為 12.5 萬、熔點為 93 °C 之物質 10 部，與 L-交酯 91 部、辛酸錫 90ppm 混合，以下作法與聚合物 P1 作法相同，得到聚乳酸與 PBS/PBA 共聚物比例約為 9/1 (重量比) 的嵌段共聚物 BP6。聚合物 BP6 的分子量為 13.5 萬，由 DSC 測得的熔點與熔融吸熱量為 174 °C，45J/g，由於聚乳酸的變性 PBS/PBA 共聚物與親合性皆有相當多的改善。由聚合物 BP6 與上述 PBS/PBA 共聚物之 2/1 (重量比) 的混合物所得到之延伸絲，在沸騰水中之收縮率通常有 30~70%。

與實施例 11 之相同作法，得到聚乳酸/聚二甲基矽氧烷約 55/45 (重量比) 之嵌段共聚物 BP4。

聚合物 BP2 與上述 PBS/PBA 共聚物之粉末，以 2/1 (重量比) 之比例進行混合，送入 220 °C 之螺旋擠壓機，且一邊將相對於 BP4 之 3% 的 220 °C 熔融聚合物 BP4 混合，將帶有 60 種成分的 KENOX 型靜止混合器混合後，以計量幫浦供給複合紡絲噴嘴。另一方面，將聚合物 P1 經由 220 °C 的螺旋擠壓機進行熔融，以計量幫浦供給複合紡絲噴嘴，如圖 3B 所示聚合物 P1 為成分 7，而聚合物 BP6、PBS/PBA 共聚物與聚合物 BP4 的混合物，依圖 3B 所示為成分 8，如圖 3B 所示以複合比為 4/1 (體積比) 複合成放射型構造，經由直徑為 0.20mm 的噴絲孔噴出，於空氣中冷卻，一邊塗油一邊以 1500m/分鐘的速度卷取，在 80 °C

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線



## 五、發明說明(85)

下延伸 3.9 倍，緊張下經熱處理得到 75 旦尼爾/25 單纖維之延伸絲 D4。為了作比較，除了不能使用含有二氧化矽的聚合物 BP4 外，其他作法同，得到延伸絲 D5(比較例)。

使用延伸絲 D4 製造丸編物，將其投入沸騰水中煮沸 15 分鐘後取出，經乾燥，並與卷有砂紙之回轉滾筒接觸，得到起毛編物 K1。由本發明纖維所得之編物 K1 之立毛纖維，幾乎被分割，此編物之觸感相當柔軟。同樣地，將比較例中延伸絲 D5 所得之編物，經煮沸、乾燥、起毛所得之起毛編物 K5，其起毛纖維幾乎完全不被拆解，而編物 K5 之觸感像硬物。

### 實施例 14

如實施例 13 之相同作法，但是末端之羥基分子量為 12.8 萬，熔點 60 °C 之聚己內脂(PCL)10 部與 L-丙內脂 91 部，經過反應後，得到聚乳酸/聚己內脂約為 9/1(重量比)之嵌段共聚物 BP7。聚合物 BP7 為分子量為 11.2 萬，藉由 DSC 測得之熔點與熔融吸熱量為 169 °C (45J/g)。由此方法所得之延伸絲，在沸騰水中之收縮率高的時候有 30~50%。

除了使用聚合物 BP 代替聚合物 BP6，其他作法與實施例 13 之複合纖維 D4 之製造方法相同，得到複合纖維 D6。使用複合纖維 D6，且與實施例 13 之作法相同，得到起毛編物 K6。藉由本發明之起毛編物 K6，將立毛分解而變成細小之纖維，使觸感變成非常柔軟。

### 實施例 15

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(86)

將分子量 8000 且兩端為羥基之聚乙二醇(PEG)3 部，L-交酯 98 部，辛酸錫 100ppm，J.R.Geigy 公司的抗氧化劑 IRGANOX1010 之 0.1 份混合在一起，置於氮氣 188℃ 下 15 分鐘，以二軸擠壓機熔融攪拌進行聚合，由噴嘴擠壓出再經冷卻切片後，置於 140℃ 的氮氣中經 4 小時之處理(固相聚合)，以含有 0.1% 丙酮之鹽酸沖洗，接著以丙酮沖洗五次後再乾燥，得到聚乳酸與 PEG 之嵌段共聚物 P1。聚合物 P1 分子量為 15.1 萬，PEG 成分之含有率約為 3%，熔點 174℃，充分配向結晶化時之熔融吸熱量為 55J/g。

將 2,2-二甲基丙二醇與癸二酸之縮合聚酯，分子量為 12.7 萬且兩端帶有羥基之物質 15 部，及丁二醇與己二酸之縮合聚酯，分子量為 12.2 萬且兩端帶有羥基之物質 15 部，L-交酯 71 部，辛酸錫 80ppm 混合在一起，以下步驟與聚合物 P1 相同，得到聚合物 BP8。聚合物 BP8 是將結晶性聚乳酸之硬鏈段，與癸二酸二甲基丙烷(PDMPS)及聚己二酸丁二酯(PBA)為混合物之柔性鏈段，以嵌段共聚物之方式產生，其熔點為 164℃，吸熱量為 25.5J/g，分子量為 11.9 萬。由聚合物 BP 中硬鏈段成分(聚乳酸)之比率約為 70%，及熔點與吸熱量估計，推定結晶部分在 50% 前後。而且聚合物 BP8 之分子量比柔性鏈段用原料的 PDMPS 與 PBA 之分子量低，這一部分可能是產生聚酯交換反應或分解所造成。但是由 GPC 分析所示得知，分子量主要分散在單一波峰，經確認是由聚乳酸/PDMPS/PBA 均一嵌段共聚物所生成。經 DSC 分析有關柔性鏈段之吸熱波峰，觀察

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(87)

到 35 °C 與 80 °C 時在 2J/g 以下者有兩個，忽略其程度，柔性鏈段實質上被視為非晶質。而且其玻璃轉移點為 -12 °C。

聚合物 P1 與聚合物 BP8 分別經由 220 °C 的螺旋擠壓機進行熔融，且供給複合紡絲噴嘴 2 個的聚合物供給部。兩個聚合物如圖 1A 所示的並列型(複合比 1/1)進行複合，直徑為 0.22mm，藉由 225 °C 的噴絲孔噴出，於空氣中冷卻，一邊塗油一邊以 4000m/分鐘的速度卷取，在 80 °C 下延伸 1.5 倍，得到 70 旦尼爾/24 單纖維之延伸絲 FS1。延伸絲 FS1 強度為 4.7g/d，伸度 29%，卷縮發現後的卷縮伸張率為 330%相當好。

為了作比較，與聚合物 BP8 之製造方法相同，將分子量 12.5 萬的聚琥珀酸丁二酯(熔點 114 °C)30 部作為柔性鏈段，及以 L-交酯 70 部為硬鏈段進行反應，製造出分子量為 11.8 萬之聚乳酸/PBS 嵌段共聚合物 BP9。經 DSC 分析顯示兩個結晶熔點，各個熔點與熔融吸熱量分別為 103 °C，27J/g，166 °C，29J/g。與延伸絲 FS1 之相同作法，使用聚合物 P1 與聚合物 BP9，則得到延伸絲 FS2。延伸絲 FS2 之強度為 4.7g/d，伸度 28%，卷縮發現後的卷縮伸張率為 121%，雖然卷縮性很好，但與延伸絲 FS1 相比之下卷縮性則較差。

### 實施例 16

聚癸二酸丁二酯與聚癸二酸二甲基丙烷之 1/1(莫耳數比)之無規共聚合物 30 部，L-交酯 70 部，辛酸錫 80ppm 混合在一起，以下步驟與實施例 15 之聚合物 BP8 相同，

## 五、發明說明(88)

得到嵌段共聚合物 BP10。聚合物 BP10 之結晶熔點為 164℃，吸熱量 25J/g 一個而已，柔性鏈段為非結晶性。

另外，將分子量 12000，兩末端為羥基之聚己二酸乙二酯 1 莫耳，與分子量 8000，兩末端為羥基之聚己二酸二甲基丙烷 1 莫耳置氮氣流中，一邊於 100℃ 下熔融攪拌，一邊將二異氰酸二苯基甲烷 4.5 莫耳徐徐滴入，經反應 3 小時，得到預聚合物，且對於全部的預聚合物，一邊加入 2.5 莫耳之 1,4-丁二醇，並連續供給溫度 200℃ 之 2 軸混練擠壓機，經 7 分鐘反應後之經噴絲嘴在水中擠壓出來，經切片化、乾燥後，得到聚合物 BP11。聚合物 BP11 是由具有胺基甲酸乙酯結合之硬段與非結晶性之柔性鏈段所構成，熔點 193℃，分子量為 49000。

使用實施例 15 之聚合物 P1 與聚合物 BP10，以下步驟與實施例 15 延伸絲 FS1 之作法相同，得延伸絲 FS3。延伸絲 FS3 強度為 4.7g/d，伸度 31%，卷縮發現後的卷縮伸張率為 323%相當好。

使用與實施例 15 相同之聚合物 P1 與聚合物 BP11，以下步驟與實施例 15 延伸絲 FS1 之作法相同，得延伸絲 FS4。延伸絲 FS4 強度為 4.4g/d，伸度 40%，卷縮發現後的卷縮伸張率為 453%相當好。

將分子量 8000 且兩端為羥基之聚乙二醇(PEG)3 部，L-交酯 98 部，辛酸錫 100ppm，J.R.Geigy 公司的抗氧化劑 IRGANOX1010 之 0.1 份混合在一起，置於氮氣 188℃ 下 12 分鐘，以二軸擠壓機熔融攪拌進行聚合，冷卻切片後，置

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

### 五、發明說明(89)

140℃的氮氣中經4小時之處理(固相聚合)，得到聚乳酸與PEG的嵌段共聚合物P1。聚合物P1之分子量為15.5，PEG之含有率約有3%，熔點為175℃，充分配向結晶化時之熔融吸熱量為55J/g。聚合物P1以230℃的螺旋擠壓機進行熔融，藉由直徑為0.25mm，225℃的噴絲孔噴出，於空氣中冷卻，一邊塗油一邊以1500m/分鐘的速度卷取，在80℃下延伸4.5倍，緊張下以110℃進行熱處理得到40旦尼爾/12單纖維之延伸絲A1。延伸絲A1強度為4.9g/d，伸度29%，在沸騰水中之收縮率為12%。

將丁二醇、丙二醇、丁二酸、己二酸之等莫耳無規共聚合物，分子量8.5萬，非晶性物質30部，L-交酯71部，上述IRGANOX0.1部，辛酸錫100ppm混合，以下作法與聚合物P1相同，得到嵌段共聚合物BP12。BP12的分子量為14.7萬，熔點166℃，吸熱量為30J/g，此為聚聚乳酸鏈段(嵌段)之結晶熔點。

聚合物BP12以220℃的螺旋擠壓機進行熔融，藉由直徑為0.25mm，225℃的噴絲孔噴出，於空氣中冷卻，一邊塗油一邊以1500m/分鐘的速度卷取，在80℃下延伸4.5倍，以110℃進行熱處理得到40旦尼爾/12單纖維之延伸絲BS1。延伸絲BS1強度為4.5g/d，伸度35%，在沸騰水中之收縮率為35%。

使用延伸絲A1與延伸絲BS1各一本，經由進紗孔進行混合，絲之截面兩者均一地混合得到混織絲MYS1。混織絲MYS1是以600回/m捻成經系，以30回/m捻成緯系，

## 五、發明說明(90)

作成 2/1 的綾織物，精練後的弛緩狀態以 120 °C 乾熱進行 14 分鐘之熱處理，接著置於 80 °C 之碳酸鈉 2.5% 水溶液 10 分鐘(減量加工)。洗淨後，加入 0.2% 之柔軟加工劑，於 135 °C 緊張下經處理，得到織物 MFS1。

為了作比較，使用 2 本延伸絲 A1 經合捻，以下與 MFS1 的作法相同，得到織物 MF6。織物 MFS1 與織物 MF6 之特性如表 3 所示。

表 3

織物	柔軟物	膨鬆性	觸感	備註
MFS1	良好	良好	良好	本發明
MF6	稍微不良	稍微不良	不良	比較實施例

### 實施例 18

將兩末端為羥基之聚琥珀酸丁二酯/聚己二酸丁二酯 4/1(莫耳比)比例之無規共聚合物，其分子量為 12.5 萬、熔點為 92 °C 之物質 14 部，聚(2,2-己二酸二甲基丙烷)經均聚合，熔點 37 °C，分子量 8.1 萬兩末端為羥基之物質 14 部、L-交酯 73 部、辛酸錫 100ppm、IRGANOX0.1 部混合，以下作法與實施例 17 進行相同的反應，得到嵌段共聚合物 BP13。聚合物 BP13 的分子量為 14.7 萬，熔點為 168 °C，經推定其對應為聚乳酸鏈段。

聚合物 BP13 經由 220 °C 的螺旋擠壓機進行熔融，藉由 225 °C 的噴絲孔噴出，與實施例 17 作法相同，得到延伸絲 BS2。延伸絲 BS2 強度為 4.6g/d，伸度 33%，在沸騰水中之收縮率為 36%。使用實施例 17 之延伸絲 A1 與延伸絲

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(91)

BS2 各一本，與實施例 17 作法相同，得到混織絲 MYS2。使用混織絲 MYS2，作法與實施例 17 相同，得到混織絲 MFS2。混織絲 MFS2 之柔軟性、膨鬆性、觸感等與實施例 17 之 MFS1 大約相同，被認為混織的效果相當好。

### 實施例 19

相對於 L-交酯，取乙二醇 0.05%，IRGANOX0.1%，辛酸錫 100ppm 進行混合，以下作法與實施例 17 進行相同的反應，得到兩末端為帶有羥基之物質，分子量 5.2 萬之聚乳酸 PL1。將兩末端為帶有羥基之物質，分子量為 12000 之聚己二酸乙二酯 1 莫耳，與兩末端為帶有羥基之物質，分子量為 8000 的聚己二酸二甲基丙烷混合，一邊在氮氣氣流中，一邊慢慢滴入二異氰酸二苯基甲烷 4.02 莫耳，反應三小時後，得到預聚合物 PP1。使用 185℃ 的 2 軸擠壓將上述聚乳酸 1 部進行熔融攪拌，對於這些，將預聚合物 PP1 0.4 部，月桂醇 2% 混合，反應 5 分鐘後，由噴嘴擠出，於水中冷卻再切斷，得到嵌段共聚合物 BP14。聚合物 BP14 是聚乳酸的結晶與具有胺基甲酸乙酯之硬鏈段與非結晶性脂肪族聚酯鏈段所構成的嵌段聚合物，硬鏈段之熔點為 172℃，分子量 18.8 萬。聚合物 BP14 經由 220℃ 的螺旋擠壓機進行熔融，藉由 230℃ 直徑 0.2mm 的 12 個噴絲孔紡出，與實施例 17 聚合物 P1 纖維進行合絲，一邊在空氣中混織一邊以 1500m/分鐘的速度卷取，在 80℃ 下延伸 3.9 倍，得到 80 旦尼爾/24 單纖維之混織絲 MYS3。使用混織絲 MYS3，與實施例 17 製造織物之作法相同，得到膨鬆性、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(92)

柔軟性、觸感等大約與 MFS1 相同的 MFS3。

### 實施例 20

將分子量 8000 且兩端為羥基之聚乙二醇(PEG)3 部，L-交酯 98 部，辛酸錫 100ppm，J.R.Geigy 公司的抗氧化劑 IRGANOX1010 之 0.1 份混合在一起，置於氮氣 188℃ 下 12 分鐘，以二軸擠壓機熔融攪拌進行聚合，最後與矽油-(二甲基矽氧烷)0.1%混合後，經由噴嘴擠出，冷卻切片後，置 140℃ 的氮氣中經 4 小時之處理(固相聚合)，以含有 0.1% 鹽酸之丙酮洗淨，接著以丙酮沖洗 5 次後，將之乾燥，得到聚乳酸(PLA)與 PEG 的嵌段共聚物 P1。聚合物 P1 之分子量為 12.28 萬，PEG 成分的含有率約有 3%，熔點為 174℃，充分配向結晶化時之熔融吸熱量為 55J/g。

將莫耳數比例為 4/1 之聚琥珀酸丁二酯(PBS)與聚己二酸丁二酯無規共聚物，兩端為羥基，其分子量為 12.5 萬、熔點為 93℃ 之物質 80 部，分子量 20000 之 PEG5 部、L-交酯 20 部、辛酸錫 30ppm、與上述的 IRGANOX0.1 部混合，以下作法與聚合物 P1 之作法相同進行聚合，PBS/PBA 共聚物與和聚乳酸之嵌段共聚物(PBS/PBA/PLA)與聚乳酸與聚乙醇之嵌段共聚物(PLA/PEG)之混合物，得到熔點 90℃ 之 MP1。各末端羥基之反應性相等並假設全部丙內酯之皆進行反應，可推定 PBS/PBA/PLA 嵌段共聚物中之 PLA 成分約 18%，分子量約為 15 萬的程度，在 PLA/PEG 嵌段共聚物中之 PLA 成分約為 52%，分子量約 4 萬，由於兩個聚合物有所謂 PLA 共通成分，所以親和性

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線



## 五、發明說明(93)

相當高，可均一地被混合。將分子量 20000 之 PEG 80 部、L-交酯 20 部、上述的 IRGANOX0.2 部與辛酸錫 20ppm 混合，於 180℃ 下反應 30 分鐘，得到分子量 4 萬之 PEG/PLA 嵌段共聚合物。將分子量 20000 之 PEG50 部、十二烷基苯磺酸鈉 50 部、上述的 IRGANOX0.3 部混合，於 180℃，壓力 1Torr 攪拌 1 小時，待完全脫水所得之 1 部，與所得之 PEG/PLA 嵌段共聚合物 4 部於 180℃ 下熔融混合，得到混合物 MP2。接著 MP2 與上述之 MP1 以 7/93 之重量比，在 220℃ 下熔融混合，得到 MP3。

PLA/PEG 嵌段共聚合物 P1 與混合物 MP3 分別在 220℃ 下熔融，一邊以齒輪幫浦計量，一邊送入複合噴絲頭，P1 如圖 3B 所示之成分 7，MP3 為圖 3B 所示之成分 8，以圖 3B 以複合比(體積比)4/1 的方式進行放射狀複合，藉由 220℃、直徑為 0.25mm 的噴絲孔噴出，於空氣中冷卻，一邊塗油一邊以 1500m/分鐘的速度卷取，在 80℃ 下延伸 3.9 倍，在緊張 100℃ 之熱處理得到 75 旦尼爾/25 單纖維之延絲 DF1。為了作比較，與上述之作法相同，使用 P1 如圖 3B 所示之成分 7，熔點 116℃，分子量 12.5 萬的聚琥珀酸丁二酯為圖 3B 所示之成分 8，得到延伸絲 DF2(比較實施例)。

使用延伸絲 DF1 製造丸編物，將其投入 98℃ 的碳酸鈉 3% 水溶液中經 10 分鐘處理後取出，經乾燥，並與卷有砂紙之回轉滾筒接觸，得到起毛編物 DK1。由本發明纖維所得之編物 DK1 之立毛纖維，幾乎被分割，此編物之觸感

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(94)

相當柔軟。同樣地，將比較例中延伸絲 DF2 所得之編物，經煮沸、乾燥、起毛所得到之起毛編物 DK2，其起毛纖維幾乎完全不被拆解，而編物 DK2 之觸感像硬物。

### 實施例 21

除了以聚琥珀酸丁二酯(單聚合物)，熔點 116 °C，分子量 12.5 萬的物質來代替 PBS/PBA 嵌段共聚合物(熔點 93 °C)之外，其他作法與實施例 20 之相同，得到延伸絲 DF3，並從那裏產生起毛編物 DK3。起毛編物 DK3 之與起毛編物 DK1 相同地立毛完全被分割，柔軟性也很佳。

### 實施例 22

將分子量 8000 且兩端為羥基之聚乙二醇(PEG)4 部，L-交酯 97 部，辛酸錫 100ppm，J.R.Geigy 公司的抗氧化劑 IRGANOX1010 之 0.1 份混合在一起，置於氮氣 188 °C 下 12 分鐘，以二軸擠壓機熔融攪拌進行聚合，冷卻切片後，置 140 °C 的氮氣中經 4 小時之處理(固相聚合)，以含有 0.1% 鹽酸之丙酮洗淨，接著以丙酮沖洗 5 次後，得到聚乳酸(PLA)與 PEG 的嵌段共聚合物 P1。聚合物 P1 之分子量為 16.2 萬，PEG 成分的含有率約有 4%，熔點為 175 °C，充分配向結晶化時之熔融吸熱量為 55J/g。

將莫耳數比例為 4/1 之聚琥珀酸丁二酯(PBS)與聚己二酸丁二酯無規共聚合物，兩端為羥基，其分子量為 12.5 萬、熔點為 92 °C，熔融吸熱量 570J/g 之物質 30 部、L-交酯 71 部、上述的 IRGANOX0.1 部、辛酸錫 100ppm 與混合，與上述之作法相同進行聚合，得到嵌段共聚合物 BP1，BP1

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 (95)

之分子量為 13.7 萬，熔點主要在 165 °C 與 85 °C 兩個，其吸熱量為 32J/g，12J/g，推定所對應的分別為 L-多乳鏈段(嵌段)與 PBS/PBA 共聚合物鏈段。BP1 含有熔點 92 °C 的 PBS/PBA 共聚合物成分約為 30%。

聚合物 P1a 與聚合物 BP1 分別在 220 °C 下熔融，一邊以齒輪幫浦計量，一邊送入複合噴絲頭，聚合物 P1a 為鞘及聚合物 BP1 為蕊，以圖 5A 以複合比(體積比)4/1 的方式進行同心型構造複合，藉由 225 °C、直徑為 0.2mm 的噴絲孔噴出，於空氣中冷卻，一邊塗油一邊以 1500m/分鐘的速度卷取，在 60 °C 下延伸 4.1 倍，得到 70 旦尼爾/24 單纖維(f)之延伸絲 Z1。延伸絲 Z1 之強度為 4.1g/d，伸度 27%，在 100 °C 水中之收縮率為 29.3%。

將聚合物 P1a 熔融，獨單以 220 °C、直徑為 0.2mm 的噴絲孔噴出，以下以延伸絲 Z1 作法相同，然後在 90 °C 緊張經熱處理下，得到 70 旦尼爾/24 單纖維(f)之延伸絲 Z2。延伸絲 Z2 之強度為 4.8g/d，伸度 29%，在 100 °C 水中之收縮率為 12.6%。

延伸絲 Z1 與延伸絲 Z2 一邊通入進紗孔混織，接著以 900t/m 的捻絲為縱絲，同樣地以 200t/m 的捻絲為緯絲，製造平織物。含有界面活性劑(洗淨劑)0.1%之水，無緊張下進行收縮處理 15 分鐘，接著以分散染料米克通聚酯藍-3RT(三井東庄公司製)1%(owf)，醋酸 0.02%，含有 0.2%浸透劑(活性劑)100 °C 的水中染色 60 分鐘，水洗後，然後接著施以 0.1%的柔軟加工劑，弱張力下經乾燥形成織物

## 五、發明說明(96)

ZW1。

為了作比較使用 2 本延伸絲 Z2 進行混織，撚絲後，以下作法為相同地收縮，染色，柔軟加工，乾燥，得到織物 ZW2。

織物 ZW1 與 ZW2 之膨鬆性，柔軟性如表 4 所示，藉由本發明所得之織物 ZW1 比比較實施例 ZW2 有良好的膨鬆性，柔軟性。

表 4

織物	膨鬆性	柔軟性	備註
ZW1	良好	良好	本發明
ZW2	不良	不良	比較實施例

### 實施例 23

實施例 22 之聚合物 P1a 作為鞘，實施例 22 之 PBS/PBA 共聚合物作為蕊，如圖 5A 所示以複合比 1/3 之同心型構造進行複合，以下與實施例 22 之延伸絲 Z1 作法相同，得到延伸絲 Z3。延伸絲 Z3 的強度為 3.1g/d，伸度 33%，在 100℃ 水中之收縮率為 27.1%。延伸絲 Z3 與實施例 22 之延伸絲 Z2 混織，以下與實施例 22 之織物作法相同，同樣地撚絲，織絲，洗淨及收縮處理，進一步以碳酸鈉 0.3% 水溶液，在 90℃ 下進行鹼減量加工 12 分鐘，將纖維表面之聚合物約 11% 分解除去，接著洗淨、染色、柔軟加工、乾燥，得到織物 ZW3。

實施例 22 的 PBS/PBA 共聚合物與聚合物 P1a 粉末以 1/1(重量比)比例混合，經由 220℃ 的螺旋擠壓機進行熔

## 五、發明說明(97)

融，通入帶有 30 種成分的 KENOX 型靜止混合器後，供給複合紡絲噴嘴，以此為蕊，其他熔融之聚合物 P1a 作為鞘，以複合比 1/3 如圖 5A 所示之同心蕊鞘型構造進行複合，以。以下的作法與實施例 22 的延伸絲 Z1 相同，得到延伸絲 Z4。延伸絲 Z4 強度為 3.4g/旦尼爾，伸度 32%，在 100℃ 水中的收縮率為 25.8%。延伸絲 Z4 與實施例 22 之延伸絲 Z2 混織，以下作法與織物 ZW3 相同，得到織物 ZW4。織物 ZW3 與 ZW4，同樣地膨鬆性、柔軟性者非常好，這個對鹼性減量加工之貢獻很大。而且若進行鹼性減量加工，則會與實施例 22 的織物 ZW1 觸感相同。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 六、申請專利範圍

①一種纖維，其中(A)之主成分為脂肪族聚酯，其由熔點  $100^{\circ}\text{C}$  以上，且熔融時之吸熱量為 20 焦耳/克以上之聚合物所構造之纖維成分，而(B)脂肪族聚酯，為熔點  $100^{\circ}\text{C}$  以上，且熔融時之吸熱量比聚合物(A)至少高 5 焦耳/克以上之聚合物所構成之纖維成分，兩者構成纖維。

2.如申請專利範圍第 1 項之纖維，其中纖維成分(A)與纖維成分(B)以單纖維之方式偏心地複合構成複合纖維。

3.如申請專利範圍第 1 項之纖維，其中由纖維成分(A)構成之分子配向纖維，與纖維成分(B)構成之分子配向纖維混合而成複合絲。

4.一種纖維，由(A)熔點  $140^{\circ}\text{C}$  以上之結晶性脂肪族聚酯構成之纖維成分，以及由熔點  $110^{\circ}\text{C}$  以上之結晶性脂肪族聚酯構成之纖維成分(H)和熔點  $120^{\circ}\text{C}$  以下且較上述聚合物(A)之熔點低  $10^{\circ}\text{C}$  以上之低結晶性脂肪族聚酯或玻璃轉移點在  $30^{\circ}\text{C}$  以下之非結晶性脂肪族聚酯構成之成分(S)組合成之纖維成分(B)，且該纖維成分(A)與(B)構成該纖維。

5.根據申請專利範圍第 4 項之纖維，其中纖維成分(B)是由熔點  $140^{\circ}\text{C}$  以上之脂肪族聚酯之結晶性鏈段(H)與熔點  $120^{\circ}\text{C}$  以下且玻璃轉移點在  $30^{\circ}\text{C}$  以下之脂肪族聚酯鏈段(S)結合成之嵌段共聚合物，聚合物(A)與聚合物(B)之至少一個含有聚有機矽氧烷成分 0.05 重量%以上，由纖維成分(A)與纖維成分(B)之橫切面而言，纖維成分(B)將纖維成分(A)至少分離成 2 部分，且兩成分(A)與(B)佔纖維表面之一

## 六、申請專利範圍

部分並在單纖維內進行複合。

6.根據申請專利範圍第4項之纖維，其中纖維成分(B)是由熔點 $140^{\circ}\text{C}$ 以上之結晶性脂肪族聚酯(H)與熔點 $120^{\circ}\text{C}$ 以下且玻璃轉移點為 $30^{\circ}\text{C}$ 以下之脂肪族聚酯(S)混合而成之聚合物組合物，而且聚合物(A)與聚合物組合物(B)之至少一個含有有機矽氧烷成分0.05重量%以上，就纖維成分(A)與纖維成分(B)之橫切面而言，纖維成分(B)將纖維成分(A)至少分離成2部分，且兩成分(A)與(B)佔纖維表面之一部分並在單纖維內進行複合。

7.一種纖維，其中該纖維由纖維成分(A)與纖維(B)所構，其中(A)由熔點 $140^{\circ}\text{C}$ 且熔融時之吸熱量20焦耳/克以上之結晶性脂肪族聚酯構成纖維成分，及(B)為熔點相差至少 $10^{\circ}\text{C}$ 以上之2種脂肪族聚酯之嵌段共聚物與(或)混合體，而且含有熔點 $110^{\circ}\text{C}$ 以上，熔融吸熱量3焦耳/克以上之高熔點成分(H)95~10重量%，及含有熔點 $40\sim 120^{\circ}\text{C}$ 以上，熔融吸熱量3焦耳/克以上之低熔點成分(S)5~90重量%所構成的嵌段共聚物，且(或)與混合物所構成之纖維成分。

8.如申請專利範圍第7項之纖維，其中由纖維成分(A)構成之分子配向纖維，與纖維成分(B)構成之分子配向纖維混合而成複合絲。

9.根據申請專利範圍第7項之纖維，其中纖維成分(B)為熔點至少相差 $20^{\circ}\text{C}$ 以上之兩種不同結晶性脂肪族聚酯之嵌段共聚物與(或)混合物，且纖維成分(B)是由含有熔

## 六、申請專利範圍

點  $130^{\circ}\text{C}$  以上，熔融吸熱量為 3 焦耳/克以上之高熔點成分 (H) 佔 90~10 重量%，與熔點  $40\sim 120^{\circ}\text{C}$ ，熔融吸熱量 3 焦耳/克以上之低熔點成分 (S) 佔 10~90 重量%之嵌段共聚合物與(或)混合物所構成，纖維(A)與纖維(B)以同心地接合方式，且纖維成分(B)之之至少佔形成複合纖維之纖維表面一部分。

10. 根據申請專利範圍第 7 項之纖維，其中纖維成分(B)為熔點至少相差  $20^{\circ}\text{C}$  以上之兩種不同結晶性脂肪族聚酯之嵌段共聚合物與(或)混合物，且纖維成分(B)是由含有熔點  $130^{\circ}\text{C}$  以上，熔融吸熱量為 3 焦耳/克以上之高熔點成分 (H) 佔 90~10 重量%，與熔點  $40\sim 120^{\circ}\text{C}$ ，熔融吸熱量 3 焦耳/克以上之低熔點成分 (S) 佔 10~90 重量%之嵌段共聚合物與(或)混合物所構成，纖維(A)與纖維(B)以在單一纖維內偏心地接合方式形成複合纖維。

11. 一種纖維，該纖維由纖維成分(A)與纖維成分(B)構成，其中纖維成分(A)是由熔點  $140^{\circ}\text{C}$  以上，熔融時之吸熱量 20 焦耳/克以上之結晶性脂肪族聚酯聚合物所構成之纖維成分，及纖維成分(B)是以脂肪族聚酯為主成分，實質上為非結晶性，轉移點  $40^{\circ}\text{C}$  以下之柔性鏈段(S)與熔點  $110^{\circ}\text{C}$  以上之結晶性脂肪族聚酯鏈段、具有胺基甲酸乙酯之脂肪族聚酯鏈段或由這些混合鏈段所構成之硬鏈段(H)結合成嵌段共聚合物，該嵌段共聚合物形成纖維成分。

12. 根據申請專利範圍第 11 項之纖維，其中由纖維成分(A)構成之分子配向纖維，與纖維成分(B)構成之分子配



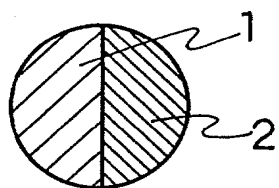
## 六、申請專利範圍

向纖維混合而成複合絲。

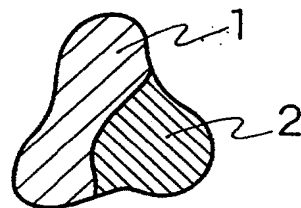
13.根據申請專利範圍第 11 項之纖維，其中纖維成分(B)是由具有柔性鏈段(S)之玻璃轉移點  $20^{\circ}\text{C}$  以下之嵌段共聚合物所構成，與纖維成分(A)在單纖維內偏心地複合而成。

14.一種複合纖維，其中(A)為熔點  $140^{\circ}\text{C}$  以上之結晶性脂肪族聚酯聚合物，(B)擇自由為脂肪族聚酯與帶有碳數 2~4 個鏈烯基之聚醚類、該聚醚衍生物、具有醚基之有機化合物、具有硫酸酯之有機化合物、具有羧基之有機化合物、具磷酸基的有機化合物、具有胺基之有機化合物、具有鹽胺基之有機化合物及具有胺基與鹽胺基之有機化合物所構成之群組中至少 1 種化合物且佔 1~50 重量%混合成之組合物，經單纖維內複合，而且在橫截面中組合物(B)將聚合物(A)至少分離成 2 個部分。

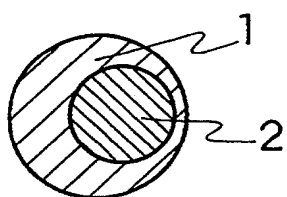
15.一種纖維集合物，其中由含有纖維成分(A)熔點  $140^{\circ}\text{C}$  以上之低脂肪族聚合物作為鞘，及(B)較聚合物(A)熔點低  $20^{\circ}\text{C}$  以上之脂肪族聚酯聚合物佔重量 10%以上，作為蕊，形成蕊鞘型之複合纖維(X)，並且再與不同於複合纖維(X)之自然分解性纖維(Y)混合成纖維集合物。



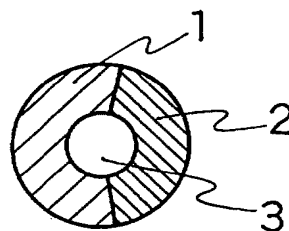
第 1A 圖



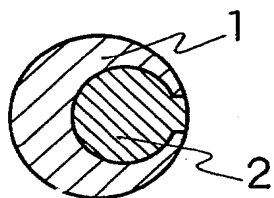
第 1E 圖



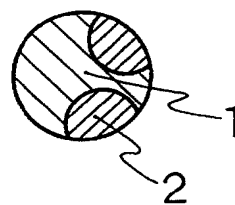
第 1B 圖



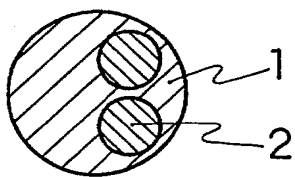
第 1F 圖



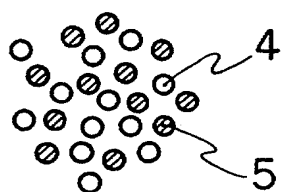
第 1C 圖



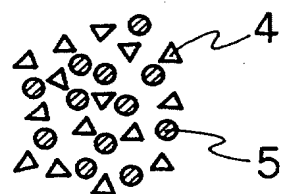
第 1G 圖



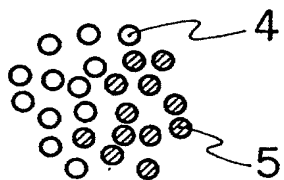
第 1D 圖



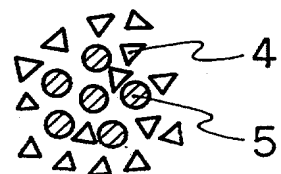
第 2A 圖



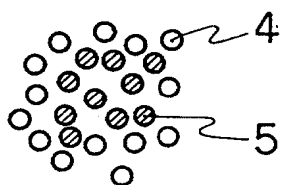
第 2D 圖



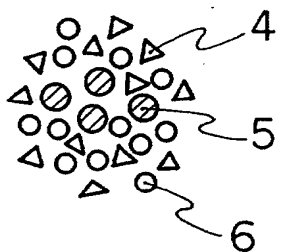
第 2B 圖



第 2E 圖

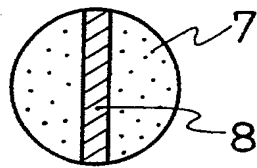


第 2C 圖

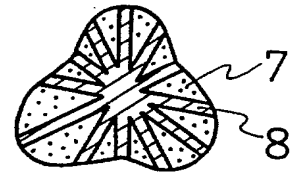


第 2F 圖

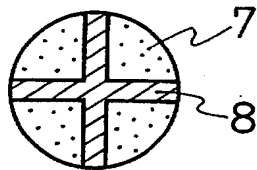
第 3A 圖



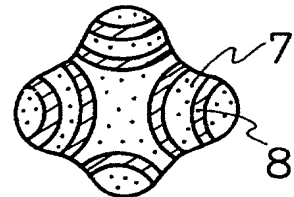
第 3G 圖



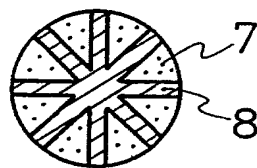
第 3B 圖



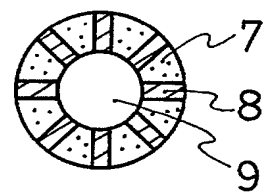
第 3H 圖



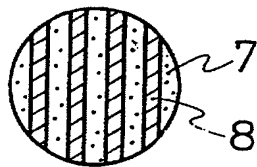
第 3C 圖



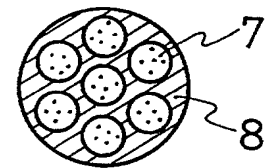
第 3I 圖



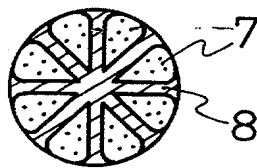
第 3D 圖



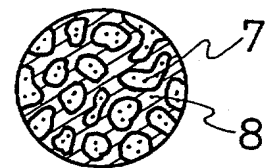
第 3J 圖



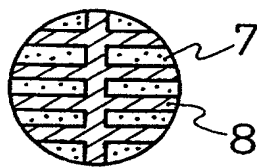
第 3E 圖

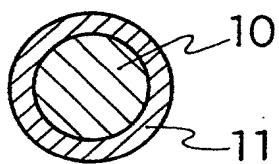


第 3K 圖

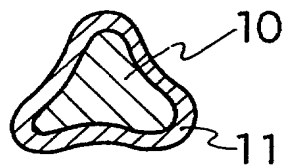


第 3F 圖

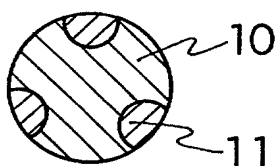




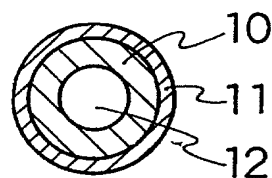
第 4A 圖



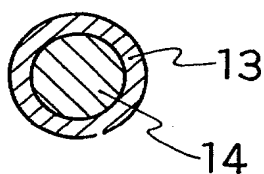
第 4B 圖



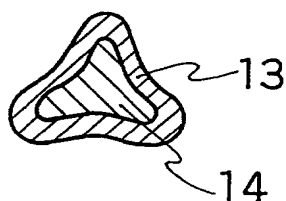
第 4C 圖



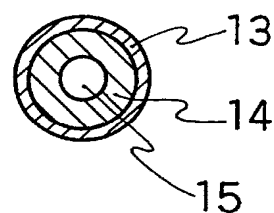
第 4D 圖



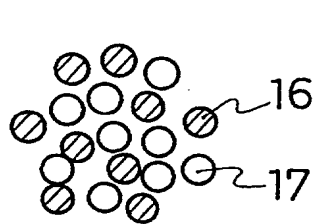
第 5A 圖



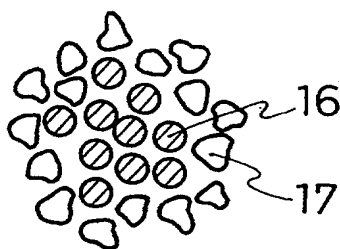
第 5B 圖



第 5C 圖



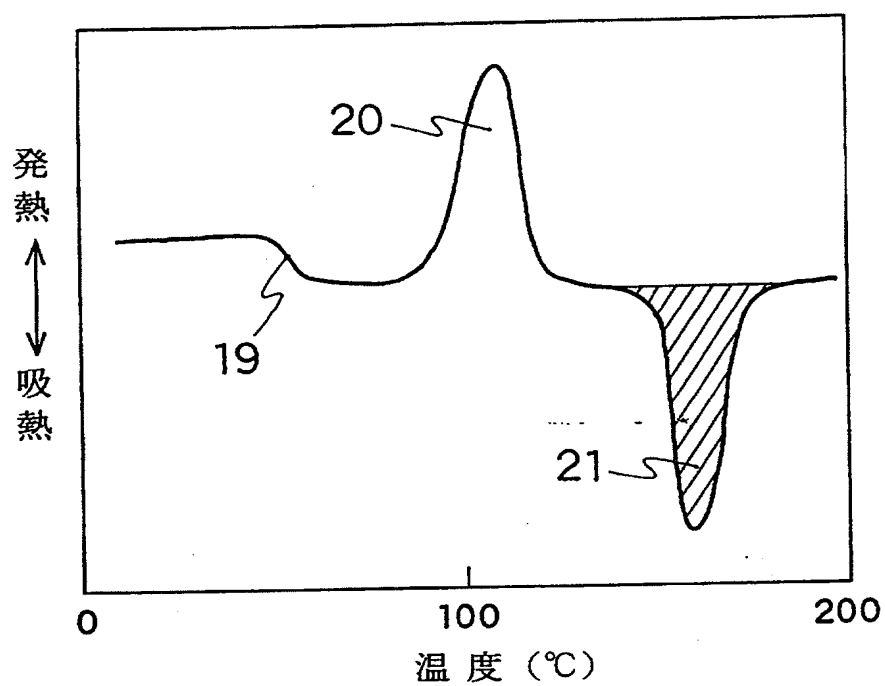
第 6A 圖



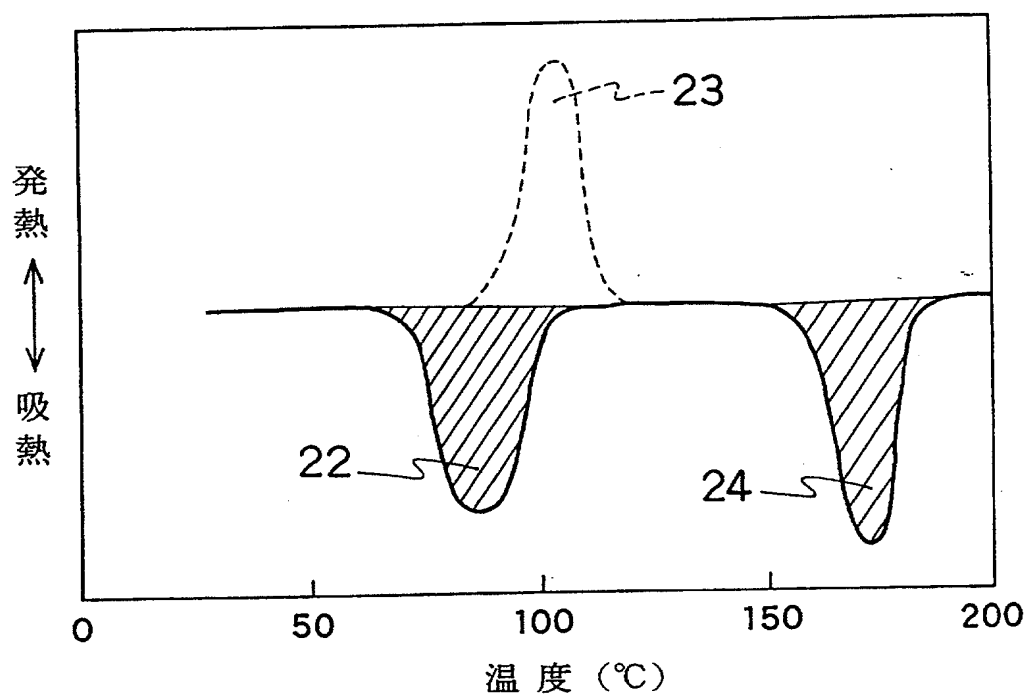
第 6B 圖



第 6C 圖



第 7 圖



第 8 圖